Zur Kenntnis des Pyrogallols.

Inauguraldissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

im Mai 1903 vorgelegt von

Jesaiah Cobliner

aus Posen.

MÜNCHEN

Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1

1903.

Zur Kenntnis des Pyrogallols.

Inauguraldissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

im Mai 1903 vorgelegt von

Jesaiah Cobliner

aus Posen.

MÜNCHEN

Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1

1903.

Meiner Mutter in Liebe und Dankbarkeit
gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, Herrn Professor Dr. A. Einhorn, unter dessen liebenswürdiger Leitung die Arbeit entstand, sowie meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimrat Professor Dr. A. von Baeyer, meinen besten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552325_0012

Disposition.

A. Theoretischer Teil.

I. Darstellung von Phenolcarbonaten und speziell von Pyrogallolcarbonaten.
II. Einwirkung von primären und sekundären Aminen auf Pyrogallolcarbonat.
III. Einwirkung von tertiären Aminen auf Pyrogallolcarbonat.
IV. Einwirkung von Brom auf Pyrogallolcarbonat.
V. Nitrierung des Pyrogallolcarbonats und der Nachweis der Konstitution des erhaltenen Nitropyrogallols.
VI. Dinitrierung des Pyrogallolcarbonats und der Nachweis der Konstitution des Dinitropyrogallols.
VII. Darstellung des 1,2,3,4-Tetraoxybenzols.
VIII. Darstellung des Pentaoxybenzols.

B. Experimenteller Teil.

I. Die Darstellung des inneren Pyrogallolcarbonats und des Carbonats des inneren Pyrogallolcarbonats.
II. Aufspaltung des Pyrogallolcarbonats durch primäre und sekundäre Amine:
  1. durch Anilin,
  2. durch p-Phenetidin,
  3. durch Piperidin.
III. Additionsprodukte von Pyrogallolcarbonat mit tertiären Aminen:
  1. mit Chinolin,
  2. mit Triäthylamin.
IV. Einwirkung von Brom auf Pyrogallolcarbonat:
  1. Monobrompyrogallolcarbonat,
  2. Monobrompyrogallol,
  3. Dibrompyrogallolcarbonat,
  4. Dibrompyrogallol.
V. Darstellung von Nitropyrogallolcarbonat und Derivaten desselben:
  1. Nitropyrogallolcarbonat:
    a) Nitropyrogallolkohlensäureäthylester,
    b) Bromnitropyrogallolkohlensäureäthylester;

2. Nitropyrogallol:
   a) Alkyl- und Acylverbindungen desselben:
      α) Nitrotriacetylpyrogallol,
      β) Nitromonobenzoylpyrogallol,
      γ) Nitrotrimethylpyrogallol;
   b) Salze des Nitropyrogallols:
      α) mit KOH,
      β) mit NH_3,
      γ) mit Chinolin;
3. Salzsaures Amidopyrogallol;
4. Dibenzoyldioxyphenylbenzoxazol.

VI. Darstellung von Dinitropyrogallol und Derivaten desselben:
1. Dinitropyrogallol und Dinitrotriacetylpyrogallol,
2. Salzsaures Diamidopyrogallol,
3. Benzoyloxydiphenylbenzdisoxazol.

VII. 1,2,3,4-Tetraoxybenzol und Derivate hievon:
1. Tetraoxybenzol,
2. Tetraacetyltetraoxybenzol,
3. Tetrabenzoyltetraoxybenzol.

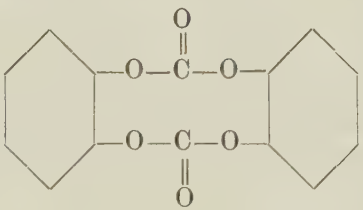
VIII. Pentaoxybenzol und Pentaacetylpentaoxybenzol.

Theoretischer Teil.

Schon seit langer Zeit hatte man sich des Phosgens oder des Chlorkohlensäureesters bedient, um aus Phenolen die entsprechenden Phenolcarbonate darzustellen. So war es Hentzschel[1]) gelungen, durch Einleiten von Chlorkohlenoxyd in wässerige Phenolnatriumlösung den Diphenylester der Kolensäure zu erhalten. Dann hatte Bender[2]) Chlorkohlenester auf Brenzkatechinalkali einwirken lassen und hierdurch das Brenzkatechincarbonat dargestellt. Diese beiden Körper

Diphenylcarbonat und Brenzkatechincarbonat

sind gewissermafsen die Repräsentanten der beiden verschiedenen Klassen von Phenolcarbonaten. Dafs in dem ersten Falle der hier formulierte Körper entsteht, erscheint als ganz selbstverständlich, im zweiten Falle hätte man jedoch der Theorie nach zwei ganz verschiedene erwarten können; es konnte neben dem oben bezeichneten, den man ein inneres Carbonat nennen könnte, in erster Reihe auch eine Verbindung von folgender Konstitution sich bilden:



1) J. pr. Ch., 27, 41.
2) Ber. 13, 697.

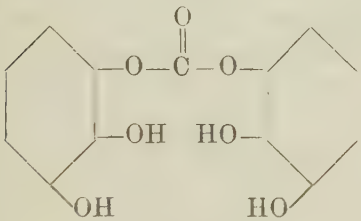
In der Praxis ist es aber bisher noch nicht gelungen, eine solche zu erhalten. Es läfst sich dies vielleicht aus dem Umstande erklären, dafs ganz allgemein das Entstehen von Ringen, die mehr als sechs Atome zu ihrer Bildung bedürfen, erschwert ist, dafs diese Ringbildung aber überhaupt nicht eintritt, wenn die Möglichkeit zur Bildung eines Fünf- oder Sechsringes, die sich bekanntlich am leichtesten vollzieht, vorhanden ist. Bei der Einwirkung des Phosgens auf Brenzkatechin ist aber gerade die Entstehung eines Fünfringes in hervorragender Weise begünstigt, so dafs also ein Zehnerring durchaus vermieden wird. Infolge ihrer verschiedenen Konstitution zeigen natürlich das Diphenylcarbonat und das Brenzkatechincarbonat ein ganz verschiedenes Verhalten. Während das Diphenylcarbonat als einfacher Kohlensäureester Basen gegenüber ein ziemlich beständiger Körper ist und infolgedessen nur sehr träge mit ihnen reagiert, ist das Brenzkatechincarbonat jedenfalls infolge seiner ringartigen Konstitution und der damit bedingten Ablenkung der im normalen Zustande einander entgegengesetzten Sauerstoffvalenzen sehr leicht befähigt, mit anderen Körpern zu reagieren; es erfolgt hierbei im allgemeinen eine Aufspaltung des Ringes unter Bildung von Brenzkatechinkohlensäurederivaten. Die Methode zur Darstellung des Carbonats wurde dann in einer Patentvorschrift[1]) in der Weise modifiziert, dafs man direkt Brenzkatechin oder Brenzkatechinalkali und Phosgen auf einander einwirken läfst. Einhorn und Lindenberg[2]) bedienten sich später einer Toluollösung mit bestimmtem Phosgengehalt, die mit Brenzkatechinkali geschüttelt direkt das Carbonat in guter Ausbeute liefert. Als die beiden Genannten dann auch die anderen Dioxybenzole auf dieselbe Weise in Carbonate überführen wollten, da zeigte sich, dafs sie hierbei, entgegen den Angaben von Birnbaum und Lurie[3]), die beim Resorcin ein einfaches Carbonat erhalten haben wollten, nicht Verbindungen bekamen, die ähnlich wie das Brenzkatechincarbonat neben dem Benzolring noch einen zweiten Ring besassen. Die Bildung eines Sechs- bezw. Siebenringes war eben hier nicht mehr möglich, weil dadurch sowohl die Kohlenstoff- als auch die Sauerstoffvalenzen zu weit aus ihrer normalen Richtung hätten abgelenkt werden müssen. Infolgedessen zeigten diese Verbindungen auch ein ganz anderes Verhalten wie das Brenzkatechincarbonat, sie reagierten äufserst träge mit Alkoholen und Basen, schlossen sich also in dieser

1) D.R.P. 72806.
2) Lindenberg, Dissert. München 1898.
3) Ber. 14, 7753.

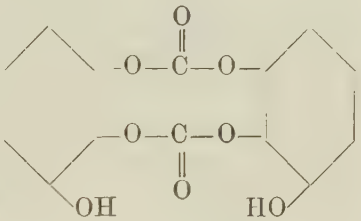
Beziehung dem Diphenylcarbonat an, dem sie wohl hinsichtlich ihrer Konstitution an die Seite gestellt werden können. Die Carbonate der drei Dioxybenzole wurden in neuester Zeit von Bischoff und Hedenström[1]) durch Destillation der Dioxybenzole mit Diphenylcarbonat in sehr guter Ausbeute dargestellt.

Schon vor einigen Jahren versuchten Einhorn und Pfeiffer[2]) analog auch vom Pyrogallol durch Einwirkung von Phosgen Kohlensäurederivate darzustellen. Da das Pyrogallol das benachbarte Trioxybenzol ist, also drei freie Hydroxylgruppen besitzt, so war die Anzahl der möglicherweise entstehenden Derivate eine ziemlich grofse. Der Theorie nach hätten sich in der Hauptsache folgende Körper bilden können:

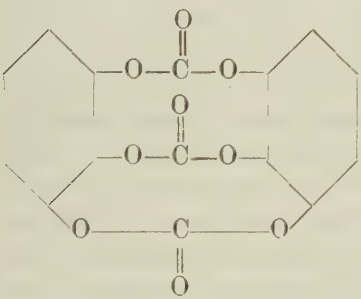
I.



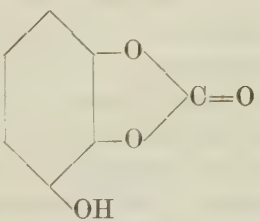
II.



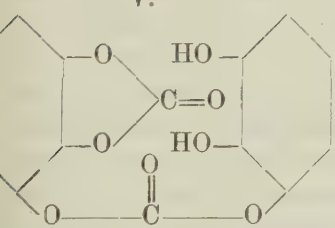
III.



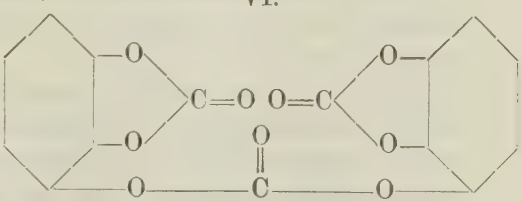
IV.



V.



VI.



1) Ber. 35, 343.

2) Privatmitteilung von Herrn Professor Einhorn.

Zunächst gelang es Einhorn und Pfeiffer einen Körper aus dieser Reihe darzustellen. Sie erhielten ihn in der Weise, dafs sie zu einer Lösung von Pyrogallol in Pyridin und Xylol die berechnete Menge Phosgen hinzuleiteten und das Gemisch dann einige Stunden erhizten. Durch Ansäuern und Ausäthern der Lösung gewannen sie die neue Verbindung, die der Analyse nach sowohl die mit II als auch die mit IV bezeichnete sein konnte. Die Zweifel waren jedoch bald gehoben als sie näher untersucht wurde. Sie zeigte nämlich in ihrem Verhalten eine auffallende Ähnlichkeit mit Bender'schem Brenzkatechincarbonat; ferner gaben mehrere Molekulargewichtsbestimmungen Resultate, die sehr gut auf die einfache Formel stimmten, und schliefslich liefs auch ihr äufserst niedriger Schmelzpunkt eine einfache Konstitution annehmen. Man könnte diese Verbindung als „inneres Pyrogallolcarbonat" bezeichnen, der Kürze halber habe ich sie jedoch im folgenden stets „Pyrogallolcarbonat" genannt.

Ich versuchte nun, die einzige im Pyrogallolcarbonat noch freie Hydroxylgruppe ebenfalls mit Phosgen in Reaktion zu bringen. Es wurde dies nach dem von Einhorn angegebenen Verfahren ausgeführt, nur dafs ich die anderthalbfache Menge Phosgen verwandte. Hierbei resultierte sofort ein in Äther unlöslicher Körper, dessen Analyse auf Formel VI hinwies. Dafs hiebei nicht der isomere Körper III vorliegen kann, erhellt daraus, dafs ja, wie bewiesen, intermediär sich das innere Carbonat gebildelt hatte. Es dürfte wohl überhaupt unter den obwaltenden Umständen die Entstehung der beiden Körper II und III zum mindesten sehr unwahrscheinlich sein, da auch in diesem Falle, wie beim Brenzkatechincarbonat, jedenfalls die Tendenz zur Bildung eines Fünfringes gröfser sein dürfte, wie die zur Bildung eines Zehnringes. Andrerseits aber dürften die Verbindungen I und V wahrscheinlich sehr beständig sein und sich analog dem Diphenylcarbonat bezw. dem Brenzkatechincarbonat verhalten. Ich habe nicht versucht dieselben darzustellen, doch wäre es vielleicht möglich, sie durch partielle Aufspaltungen der Verbindung VI zu erhalten.

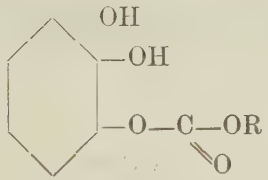
Wie schon oben erwähnt, hatten bereits Einhorn und Pfeiffer die Konstitution des inneren Pyrogallolcarbonats dadurch nachgewiesen, dafs sie zeigten, dafs es in ganz analoger Weise wie das Brenzkatechincarbonat aufspaltbar ist; sie hatten durch Erhitzen mit Äthyl- bezw. Methylalkohol den Pyrogallolkohlensäureäthyl- bezw. methylester erhalten; mit Diäthylamin hatten sie das entsprechende Diäthylamid dargestellt. Doch waren diese Versuche nach kurzer Zeit unter-

brochen worden, die Fortsetzung derselben ist mir dann von Herrn Professor Einhorn übertragen worden.

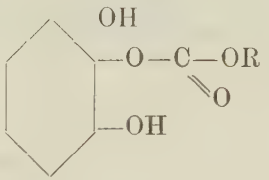
Das innere Pyrogallolcarbonat unterscheidet sich ganz erheblich vom Pyrogallol; während dieses durch seine drei Hydroxylgruppen befähigt ist, sich im Wasser spielend leicht zu lösen, ist das Carbonat dadurch, dafs in ihm zwei Hydroxylgruppen verestert sind, in Wasser sehr schwer löslich geworden; dieser Umstand bietet natürlich bei der Darstellung einen grofsen Vorteil zur Reinigung des Carbonats von etwa unverändert gebliebenem Pyrogallol. Geringe Mengen Pyrogallolcarbonat werden jedoch von Wasser aufgenommen und in dieser Lösung wird es dann ganz allmählich unter Kohlensäureentwicklung in Pyrogallol zurückverwandelt.

Die Aufspaltung des Fünfringes im Pyrogallolcarbonat durch Alkohole und Amine war in zwei verschiedenen Weisen möglich; es konnten sich nämlich hiebei Produkte von folgenden beiden Typen bilden:

I.

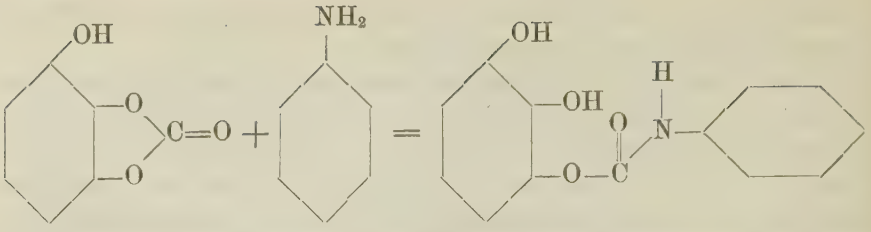


II.



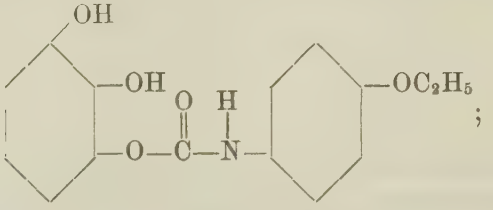
Die Entscheidung darüber, welche der beiden Formeln den neu erhaltenen Verbindungen zukomme, war natürlich dadurch sehr leicht zu treffen, dafs diejenigen vom Typus I als Brenzkatechinderivate mit Eisenchlorid die charakteristische Grünfärbung geben mufsten. Die Produkte, die sowohl von Einhorn und Pfeiffer als auch von mir erhalten wurden, zeigten nun sämtlich diese Reaktion, man kann also annehmen, dafs in ihnen allen die bei der Aufspaltung entstehenden Hydroxylgruppen sich in Orthostellung zu einander befinden.

Einhorn und Pfeiffer haben den Pyrogallolkohlensäuremethyl- bezw. Äthylester durch längeres Sieden des Pyrogallolcarbonats mit den entsprechenden Alkoholen dargestellt. Als sie Pyrogallolcarbonat und Diäthylamin aufeinander wirken liefsen, entstand unter Selbsterwärmung Pyrogallolkohlensäurediäthylamid. Ich setzte nun die Versuche mit anderen Aminen fort. Anilin reagierte in benzolischer Lösung auf dem Wasserbade mit dem Carbonat sehr glatt und lieferte das Anilid; die Bildung dieses Körpers erfolgt im Sinne folgender Gleichung:



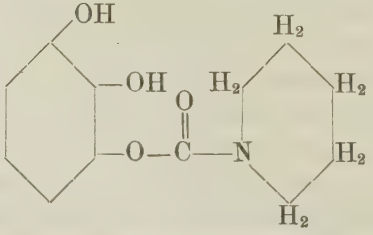
Bei höherem Erhitzen ohne Lösungsmittel resultierte, wie bereits Einhorn und Pfeiffer gefunden haben, Diphenylharnstoff. Die Bildung eines Harnstoffes, die später auch beim p-Phenitidin beobachtet wurde, tritt wahrscheinlich in der Weise ein, dafs bei zu schnellem und zu hohem Erhitzen noch vorhandenes freies Amin mit bereits gebildetem Pyrogallolkohlensäureamid in der Weise reagiert, dafs es unter völliger Abspaltung des Carbamidrestes Pyrogallol regeneriert und selbst sich mit dem Carbamidrest zum entsprechenden Harnstoff kondensiert.

p-Phenetidin vereinigte sich mit dem Carbonat beim Erwärmen auf dem Wasserbade und lieferte das Pyrogallolkohlensäure-p-phenetidid:



auch hier war, wie eben erwähnt, als Nebenprodukt das Auftreten von Diäthoxydiphenylharnstoff zu bemerken.

Dafs auch sekundäre Amine noch mit Pyrogallolcarbonat unter Aufspaltung des Ringes zu reagieren vermögen, zeigte sich bei der Einwirkung von Piperidin. Vermengt man Carbonat direkt mit Piperidin, so tritt spontan starke Erwärmung ein und es läfst sich leicht aus dem Reaktionsgemenge das Pyrogallolkohlensäurepiperid

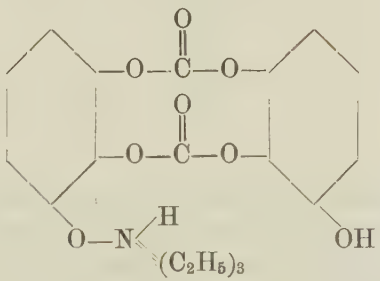


isolieren; die Bildung eines Harnstoffes wurde hiebei nicht beobachtet.

Anders ist es jedoch, wenn man tertiäre Amine an Stelle der sekundären und primären verwendet. Da diese am Stickstoff kein reaktionsfähiges Wasserstoffatom mehr besitzen, so sind sie natürlich nicht mehr imstande, den Fünfring zu sprengen. Da aber das Carbonat noch eine freie Hydroxylgruppe und diese als Phenolhydroxyl saure Eigenschaften besitzt, war die Möglichkeit vorauszusehen, dafs sich mit Basen noch Salze bilden konnten; diese Salzbildung tritt in der Tat sehr leicht ein. Wenn man die ätherische Lösung des Pyrogallolcarbonats mit einer tertiären Base versetzt, so fallen im allgemeinen sofort oder nach kurzer Zeit die Salze heraus.

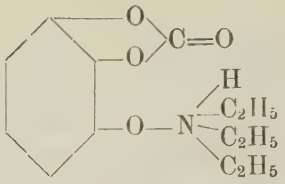
Ich erhielt auf diese Weise mit Chinolin einen Körper, der auf 1 Molekül Pyrogallolcarbonat 1 Molekül Chinolin enthält. Bei Verwendung von Triäthylamin resultierte jedoch eine wohl charakterisierte Verbindung, die aus 1 Molekül Triäthylamin und 2 Molekülen Pyrogallolcarbonat zusammengesetzt war.

Diese auffällige Erscheinung könnte sich leicht erklären lassen, wenn das Pyrogallolcarbonat bimolekular wäre und dann nur mit einem Molekül Triäthylamin reagiert hätte, so dafs also die Verbindung:



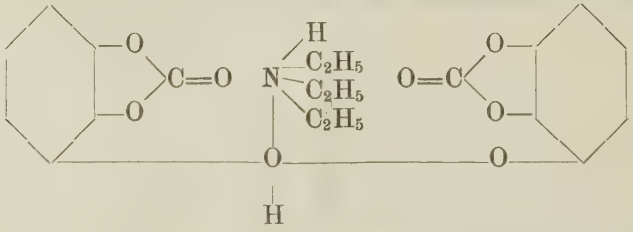
entstanden wäre.

Diese Hypothese ist jedoch sowohl mit der Molekulargewichtsbestimmung wie überhaupt dem Verhalten des Pyrogallolcarbonats den Alkoholen, primären und sekundären Aminen gegenüber nicht in Einklang zu bringen. Daher mufs man entweder das zweite Molekülcarbonat gewissermafsen als Krystallphenol betrachten oder man mufs annehmen, dafs sich hier ein Oxoniumsalz gebildet hat. Würde nur 1 Molekül Pyrogallolcarbonat mit 1 Molekül Triäthylamin in Reaktion getreten sein, so wäre ein Körper von folgender Konstitution entstanden:



v. Baeyer sagt[1]) gelegentlich der Besprechung eines Trialkylaminoxydsalzes: „Wenn die Alkyle die Basicität des Sauerstoffs erhöhen, mufs das mit denselben verbundene Trialkylamin dies in viel höherem Grade tun und es kann dann nicht Wunder nehmen, wenn die Oxoniumsalze den Charakter von Salzen starker Basen annehmen.“

In dem hier vorliegenden Falle ist nun ein Trialkylamin direkt an den Sauerstoff getreten; dieses hat also die Basicität des Sauerstoffs in der Weise erhöht, dafs er in den vierwertigen Zustand übergegangen und jetzt ebenso wie der Stickstoff in Aminen befähigt ist, mit einem zweiten Molekül Pyrogallolcarbonat unter Salzbildung zu reagieren. Die entstandene Verbindung könnte man dann in folgender Weise formulieren:



Im Vorausgegangenen habe ich gezeigt, dafs das Pyrogallolcarbonat in seinem Verhalten sich eng an das Brenzkatechincarbonat anschliefst. Es lag mir nun daran zu untersuchen, ob sich nicht vielleicht mit dem Carbonat Reaktionen vollziehen liefsen, die beim Pyrogallol selbst nicht ausführbar waren, weil dasselbe infolge seiner freien Hydroxylgruppen entweder zu energisch reagierte oder wie bei Versuchen, es zu nitrieren überhaupt fast vollkommen unter Sprengung des Benzolringes zerstört wurde. Es war zu vermuten, dafs die teilweise Veresterung der Hydroxylgruppen durch den Carbonylrest gewissermafsen ein Schutz gegen allzu heftige Reaktionen sein würde. Dafs die Acetylierung einen derartigen Schutz gewährt, ist schon seit langem bekannt. Nietzki[2]) bedurfte zur Darstellung der Nitranil-

1) Ber. 34, 2684.

2) Ber. 11, 470. Ann. 205, 143.

säure des Dinitrohydrochinons. Als er, um letzteres zu erhalten, Salpetersäure direkt auf Hydrochinon einwirken liefs, wurde dieses völlig oxydiert; als er aber durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid Diacetylhydrochinon darstellte und dieses nitrierte, konnte er Dinitrodiacetylhydrochinon und hieraus dann durch Behandlung mit Alkali leicht das Dinitrohydrochinon erhalten.

Dafs auch in meinem Falle die teilweise Veresterung durch die Carbonylgruppe einen wirksamen Schutz darstellt, hat sich sowohl bei der Darstellung der Bromderivate als auch ganz besonders der Nitroderivate bezeigt.

Von Brom und Chlorsubstitutionsprodukten des Pyrogallols sind bisher nur Monochlor-, Dichlor-, Trichlor- und Tribrompyrogallol bekannt. Die drei ersten Körper erhielten Peratoner und Vitale[1]) bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf eine ätherische Lösung von Pyrogallol. Durch Zusammenreiben von Brom mit Pyrogallol erhielt Hlasiwetz[2]) sofort Tribrompyrogallol, während sich Zwischenprodukte überhaupt nicht fassen liefsen. Ich unternahm es nun zu untersuchen, ob nicht vom Pyrogallolcarbonat durch Behandlung mit Brom einfache Bromsubstitutionsprodukte sich darstellen und diese dann durch Abspaltung der Carbonylgruppe sich in die entsprechenden Brompyrogallole überführen liefsen.

Eine Chloroformlösung des Pyrogallolcarbonats gibt auf Zusatz von molekularen Mengen Brom unter äufserst heftiger Reaktion bereits in der Kälte Monobrompyrogallolcarbonat, welches aus der Chloroformlösung in schönen Kristallen anschiefst. Dasselbe ist in kaltem Wasser unlöslich, geht jedoch beim Erwärmen mit Wasser leicht in Lösung und wird hiebei in Monobrompyrogallol übergeführt. Dieses unterscheidet sich ganz auffällig vom Bromcarbonat; während das letztere einen scharfen Schmelzpunkt hat, besitzt das Monobrompyrogallol einen solchen überhaupt nicht mehr. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständig, hingegen zersetzt es sich bei längerem Erwärmen in wässeriger Lösung unter starker Braunfärbung. Im Schmelzpunktröhrchen verkohlt es vollkommen unter Blasenbildung bei 140°.

Während das Pyrogallolcarbonat also sehr leicht unter Selbsterwärmung mit Brom reagiert, verhält sich die Bromverbindung Brom gegenüber sehr träge; eine Reaktion, die von selbst überhaupt nicht

---

1) Gaz. ch. 28, 1, 224.

2) Ann. 142, 150.

mehr stattfindet, tritt nur dann ein, wenn man die Komponenten mehrere Tage lang in Chloroformlösung zum Sieden erhitzt. Die Einwirkung wird jedoch bedeutend beschleunigt durch Verwendung von metallischem Eisen als Halogenüberträger. Auch das Dibrompyrogallolcarbonat ist durch bedeutende Kristallisationsfähigkeit ausgezeichnet, besitzt jedoch merkwürdigerweise einen um 9° niedriger liegenden Schmelzpunkt wie die Monobromverbindung. Es wird ebenfalls beim Erwärmen mit Wasser unter Kohlensäureentwicklung gelöst, beim Erkalten resultiert das Dibrompyrogallol in schönen Nadeln. Auch dieser Körper ist noch beim Erwärmen in wässriger Lösung unbeständig, jedoch in bedeutend geringerem Mafse wie das Monobrompyrogallol und besitzt aufserdem einen deutlichen Schmelzpunkt bei 158°.

Ich begann nun die Einwirkung von Salpetersäure auf das Pyrogallolcarbonat zu studieren. Schon 1884 hatte Barth[1]) versucht, das Pyrogallol zu nitrieren. Da es aber nicht gelang, durch direkte Einwirkung von Salpetersäure zu einem positiven Resultate zu gelangen, so hatte er einen komplizierten Umweg eingeschlagen. Er löste Pyrogallol in Äther und leitete in diese Lösung so lange Stickstofftrioxyddämpfe ein, bis vorgelegtes Barytwasser durch Trübung beginnende Kohlensäureentwicklung d. h. also vollkommene Zerstörung des Pyrogallols anzeigte. Er erhielt auf diese Weise ein Nitropyrogallol vom Smp. 205° allerdings in sehr schlechter Ausbeute. Bei dem Versuche sollen sich auch noch mehrere andere Körper bilden; leider ist hierüber aber keine Veröffentlichung mehr erschienen. Dann hat Barth noch aus dem erhaltenen Nitropyrogallol durch Reduktion die Amidoverbindung in Form ihres salzsauren Salzes dargestellt, doch hat er es unterlassen, die Konstitution dieser beiden Körper aufzuklären.

Auch Versuche, Nitroderivate von alkylierten Pyrogallolen darzustellen, sind wiederholt gemacht worden. Ganz besonders sind es Arbeiten von Benedikt und Weselsky[2]), Schiffer[3]) und Will[4]), die sich mit diesem Gebiete beschäftigen. Diese genannten Autoren gingen teils von Alkylpyrogallolen, teils von alkylierter Gallussäure aus und erhielten so die Nitro- und Dinitroalkylpyrogallole, doch

1) W. M. 1, 884.
2) W. M. 2, 211.
3) Ber. 25, 722.
4) Ber. 21, 612.

haben sie von diesen Verbindungen die Alkylreste nicht abgespalten, um zu den Nitropyrogallolen selbst zu gelangen.

Zur Nitrierung wurde Pyrogallolcarbonat in Eisessig gelöst und unter Kühlung mit der berechneten Menge konz. Salpetersäure versetzt. Nach kurzer Zeit resultierte das Nitropyrogallolcarbonat in schönen gelben Nadeln. Dafs der Fünfring hierin noch intakt war, konnte durch Aufspaltung desselben mit Äthylalkohol nachgewiesen werden. Der auf diese Weise entstandene Nitropyrogallolkohlensäureäthylester gibt beim Erwärmen mit Brom in Chloroformlösung ein Monobromsubstitutionsprodukt, welches man auch direkt aus dem Nitrocarbonat durch Erwärmen mit Brom in käuflichem Chloroform[1]) erhalten kann.

Auffällig war jedoch, dafs die Ausbeute an Nitrocarbonat nur 50 % der theoretischen betrug; der Rest konnte nicht im Eisessig gelöst sein, da das Nitrocarbonat darin schwer löslich ist. Es mufste also noch eine Nebenreaktion stattgefunden haben. Um diese zu untersuchen, wurde die Eisessiglösung mit Natronlauge unter Kühlung möglichst neutralisiert; nach kurzem Stehen schieden sich aus der noch schwach essigsauren Lösung gelbe Nadeln aus, die aber einen um 13° höheren Schmelzpunkt als das Nitrocarbonat besafsen. Als ich dann Nitrocarbonat in Wasser erwärmte, ging es unter Kohlensäureentwicklung in Lösung; beim Erkalten schied sich dann ebenfalls die Verbindung mit dem höheren Schmelzpunkte aus. Diese mufste also, da sie ja aus dem Carbonate unter Kohlensäureentwicklung entstanden war, Nitropyrogallol sein, eine Vermutung, die durch die Analyse vollauf bestätigt wurde.

Seine direkte Bildung in der Eisessiglösung läfst sich leicht dadurch erklären, dafs das Nitrocarbonat besonders in Lösung bei Anwesenheit selbst sehr geringer Mengen Wassers leicht aufgespalten wird, und dafs der Eisessig nicht stark genug als wasserentziehendes Mittel wirkt, um das durch die Salpetersäure eingeführte und bei der Nitrierung gebildete Wasser unschädlich zu machen. Dies liefs sich leicht beweisen, indem ich an Stelle des Eisessigs konz. Schwefelsäure als Lösungsmittel verwandte; ich erhielt so in fast quantitativer Ausbeute das Nitrocarbonat, da die Schwefelsäure das vorhandene Wasser vollkommen unschädlich machte. Um jetzt Nitropyrogallol darzustellen, brauchte ich nur das Carbonat in siedendem Wasser

1) Das käufliche Chloroform enthält stets als Verunreinigung einige Prozente Alkohol, die die intermediäre Bildung des Esters bewirken.

vollkommen zu lösen; beim Erkalten resultierte dann das gewünschte Nitropyrogallol.

Der Nachweis der drei Hydroxylgruppen im Nitropyrogallol gelang einmal durch Acetylierung mit Essigsäureanhydrid, wobei eine Triacetylverbindung resultierte. Mit Benzoylchlorid erhielt ich bei Wasserbadtemperatur nur eine Monobenzoylverbindung, doch lassen sich bei höherer Temperatur auch die beiden anderen Hydroxyle benzoylieren.

Dann versuchte ich auch Alkylverbindungen darzustellen, was mir deshalb ganz besonders wichtig erschien, weil, wie erwähnt, Nitroalkylpyrogallole bereits bekannt sind. Es schien hiebei zunächst, als ob die Alkylierung überhaupt nicht gelingen wollte, denn sowohl Jodmethyl wie Bromäthyl wirkten weder auf dem Wasserbade noch im geschlossenen Rohre bei höherer Temperatur auf Nitropyrogallol in neutraler oder alkalischer Lösung ein. Ich versuchte daher, an Stelle der Halogenalkyle das Dimethylsulfat zu benützen; dieses wird bereits seit längerer Zeit in der Technik [1]) verwendet und ist in neuester Zeit von Ullmann und Wenner [2]) und auch von Baeyer [3]) mit gutem Erfolge benützt worden. Die Methode der Methylierung, die darin besteht, die zu methylierende Verbindung in alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat zu schütteln, gab in guter Ausbeute Nitrotrimethylpyrogallol vom Smp. 44°; dasselbe ist vollkommen verschieden von dem, welches Will [4]) durch Übergiefsen von Trimethylpyrogallol mit konz. Salpetersäure erhalten hat und welches den Smp. 100° besitzt.

Durch den Eintritt der Nitrogruppen in das Pyrogallol ist dessen Charakter vollkommen verändert. Es ist Alkalien gegenüber vollkommen beständig, absorbiert also absolut keinen Sauerstoff mehr; es konnten sogar Verbindungen von Nitropyrogallol mit 2 Molekülen Kali bezw. Ammoniak isoliert werden. Bei Einwirkung von konz. alkoholischem Kali bezw. Ammoniak scheinen sich im ersten Momente die Verbindungen mit 3 Molekülen Base zu bilden, doch sind dieselben äufserst unbeständig und konnten nicht isoliert werden. Auch mit Chinolin konnte nur ein Produkt dargestellt werden, das auf 1 Molekül Nitropyrogallol 2 Moleküle Chinolin enthält.

Merkwürdig war jedoch das Verhalten des Nitropyrogallols beim Erwärmen in alkalischer Lösung. Dafs Pikrinsäure beim Kochen mit

1) D. R. P. 102634.
2) Ber. 33, 2476.
3) Ber. 35, 3023.
4) Ber. 21, 608

Alkali unter Ammoniakentwicklung zerstört wird, ist bereits seit langer Zeit bekannt.[1]) Pikrinsäure enthält mehrere Nitrogruppen, während bei Körpern, die nur eine solche Gruppe besitzen, eine Unbeständigkeit in dieser Richtung hin noch nicht beobachtet worden ist.

Beim Erhitzen von Nitropyrogallol in alkalischer Lösung findet eine mäfsig starke Ammoniakentwicklung statt, die nach ca. 30stündigem Erhitzen beendet ist. Beim Ansäuern der Lösung entweichen dann Stickstoffoxyde in grofser Menge, während Nitropyrogallol in ihr absolut nicht mehr nachgewiesen werden kann. Aus dem beim Eindampfen der Lösung hinterbleibenden humusartigen Rückstande konnte kein einheitliches Produkt isoliert werden. Vielleicht läfst sich dies bei einer späteren Wiederholung des Versuches erreichen.

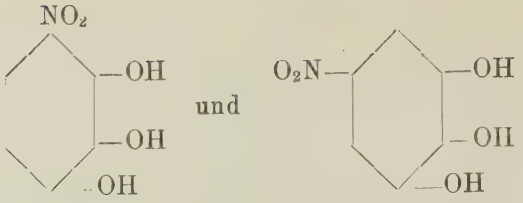
Das Nitropyrogallol ist noch imstande, bei der Behandlung mit Brom in Chloroformlösung ein Bromatom aufzunehmen und Bromitropyrogallol zu bilden. Mehr Brom einzuführen und auf diese Weise ein sechsfach substituiertes Benzol zu erhalten, gelang jedoch nicht. Bromitropyrogallol erhielt ich auch durch Lösen des bereits oben erwähnten Bromitropyrogallolkohlensäureäthylesters in Alkali; hierbei wird der Carbäthoxylrest abgespalten, beim Ansäuern scheidet sich daher Bromnitropyrogallol aus.

Durch all diese Reaktionen ist bewiesen, dafs bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Pyrogallolcarbonat Nitropyrogallolcarbonat und hieraus dann durch Einwirkung von Wasser Nitropyrogallol entsteht; es handelt sich jetzt darum, diesen Körper mit dem von Barth[2]) erhaltenen zu vergleichen und seine Konstitution aufzuklären.

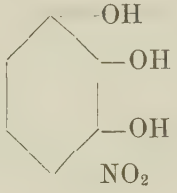
Zunächst schien es, als ob beide Körper identisch seien, denn beide geben mit Alkalien und besonders mit Kalkwasser intensiv rote Lösungen und mit Eisenchlorid eine grüne Farbreaktion. Bei der Prüfung der physikalischen Konstanten trat jedoch deutlich ihre Verschiedenheit hervor. Das von mir dargestellte besitzt einen um etwa 40° niedriger liegenden Schmelzpunkt wie das Barth'sche und kristallisiert selbst aus Wasser stets wasserfrei, während das andere 1 Molekül Kristallwasser enthält, wie ich durch Kontrollversuche festgestellt habe.

Es ist also klar, dafs beide eine verschiedene Konstitution besitzen müssen. Im ganzen sind nur zwei verschiedene Nitropyrogallole möglich:

1) Beilstein II, 187.
2) l. c.

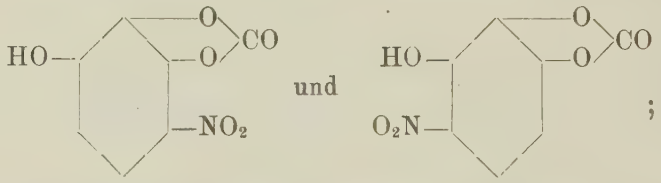


Die Hydroxylgruppe ist ein Substituent erster Klasse, dirigiert also vorwiegend in die Ortho- und Parastellung. Beim Pyrogallol würde dann also nur die mittlere Hydroxylgruppe in die Metastellung zu den beiden anderen dirigieren, während diese selbst je in dieselbe Ortho- und Parastellung dirigieren. Hieraus müfste man also schliefsen, dafs dem von Barth dargestellten Nitropyrogallol die Formel

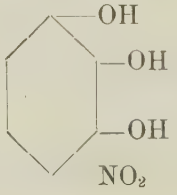


zukommt.

Das Pyrogallolcarbonat besitzt nur eine einzige Hydroxylgruppe, welche ihren Einflufs auf ihre Ortho- und Parastellung ausübt. Man könnte also bei der Nitrierung folgende beiden Nitrocarbonate erhalten:

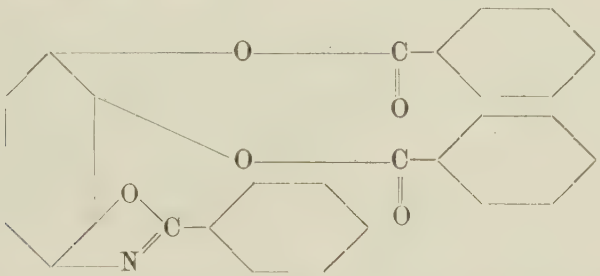


beide gäben aber beim Verseifen dasselbe Nitropyrogallol



d. h. ich müfste theoretisch dasselbe wie Barth erhalten. Es war deshalb jetzt meine Aufgabe, bei dem meinen exakt die Konstitution aufzuklären, was in folgender Weise gelang.

Das Nitropyrogallol wurde mit Zinn und Salzsäure reduziert, bis eine vollkommen farblose Lösung entstand; diese wurde entzinnt und wegen ihrer sehr grofsen Empfindlichkeit gegen den Luftsauerstoff schliefslich im Vacuum eingedunstet, wobei schöne Kristalle von salzsaurem Amidopyrogallol resultierten, die leicht völlig rein erhalten werden konnten. Da bei der Reduktion die Nitrogruppe ihre Stellung nicht ändern kann, so mufste die Amidogruppe dieselbe Stelle einnehmen, die vorher die Nitrogruppe inne hatte; der Körper konnte nun entweder ein Ortho- oder ein Metaamidophenol sein. Im ersteren Falle mufste er mit Benzoylchlorid erhitzt ein Benzoxazolderivat von folgender Konstitution liefern:



In der Tat erhielt ich beim Erhitzen des salzsauren Amidopyrogallols mit Benzoylchlorid auf 315° eine wohlcharakterisierte Verbindung, deren Analyse vollkommen auf Dibenzoyldioxyphenylbenzoxazol stimmte.

Hierdurch ist also bewiesen, dafs die dargestellten Verbindungen Orthoamido- bezw. Orthonitropyrogallol sind. Es wäre nun noch zu erklären, auf welche Weise Barth das Metanitropyrogallol erhalten konnte.

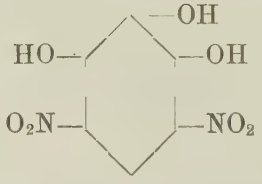
Das von mir dargestellte Nitropyrogallol wird von konz. Salpetersäure und ganz besonders von salpetriger Säure selbst in starker Verdünnung sehr leicht zerstört. Bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Pyrogallol nach dem Barth'schen Verfahren dürfte wahrscheinlich der Hauptsache nach in der ersten Phase das Orthonitropyrogallol und nebenher in geringer Menge die Metaverbindung entstehen. Nun wird aber der Orthokörper durch die salpetrige Säure zerstört — die Reaktion geht ja, wie schon Barth erwähnt, schliefslich so weit, dafs Kohlensäure als Oxydationsprodukt auftritt — während der andere, der jedenfalls gegen salpetrige Säure bedeutend beständiger zu sein scheint, grofsenteils unangegriffen bleibt. Da er aber selbst zunächst nur als Nebenprodukt entstanden ist, so erklärt sich hieraus seine äufserst geringe Ausbeute.

Der leichte Eintritt einer Nitrogruppe in das Nitropyrogallolcarbonat drängte zu der Untersuchung, ob sich nicht auf ähnliche Weise noch eine zweite würde einführen lassen. Nitropyrogallol wurde mit konz. Schwefelsäure und mit reiner bezw. rauchender Salpetersäure behandelt, doch in beiden Fällen wurde es vollkommen zerstört. Als jedoch an seiner Stelle das Nitropyrogallolcarbonat verwandt wurde, bildete sich in der konz. schwefelsauren Lösung Dinitropyrogallolcarbonat; dasselbe liefs sich jedoch nicht isolieren, sondern gab beim Aufgiefsen auf Eis selbst unterhalb —15° heftig Kohlendioxyd ab und ging dabei in Dinitropyrogallol über. Offenbar ist durch das Zusammenwirken der beiden Nitrogruppen der saure Charakter der Phenolhydroxyle dermafsen gesteigert, dafs bei Gegenwart von Wasser die Carbonylgruppe sofort abgespalten wird. Es hat sich übrigens gezeigt, dafs Dinitropyrogallol auch direkt aus Pyrogallolcarbonat mit konz. Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure darstellbar ist. Dagegen ist es nicht gelungen, selbst bei Anwendung von rauchender Schwefelsäure noch eine dritte Nitrogruppe in das Pyrogallolcarbonat einzuführen; es resultierte bei all diesen Versuchen nur Dinitropyrogallol.

Die drei Hydroxylgruppen des Dinitropyrogallos liefsen sich mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure sehr leicht acetylieren, dagegen war weder mit Halogenalkylen noch mit Dimethylsulfat eine vollkommene Alkylierung zu ermöglichen.

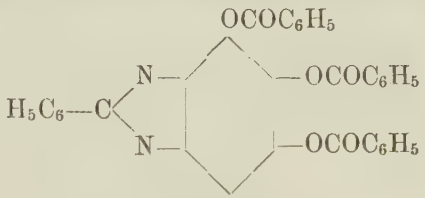
Versuche, das letzte Wasserstoffatom in Dinitropyrogallol durch Brom zu ersetzen, mifslangen ebenfalls vollkommen; es liegt dies offenbar daran, dafs die beiden Nitrogruppen die Substitution in ihrer eigenen Orthostellung äufserst erschweren; aus demselben Grunde ist es jedenfalls auch nicht gelungen, ein Trinitropyrogallol zu erhalten.

Das Dinitropyrogallol konnte wohl nur die in der Formel

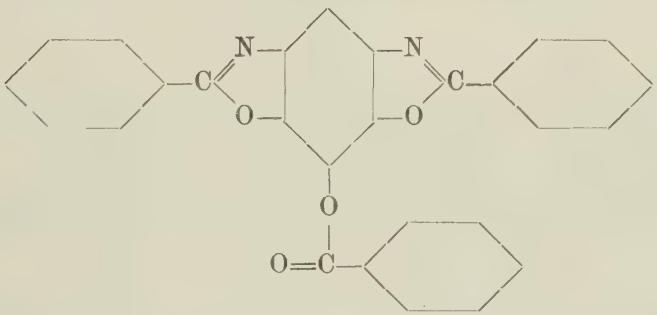


ausgedrückte Konstitution besitzen, doch mufste hiefür natürlich noch der exakte Beweis beigebracht werden. Es lag auch hier wieder nahe, zunächst durch Reduktion die Diamidoverbindung darzustellen. Dinitropyrogallol wurde mit Zinn und Salzsäure reduziert, die farblose

Lösung mit Zink vom Zinn befreit und aus ihr durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure das salzsaure Diamidopyrogallol in farblosen Nädelchen herausgefällt. Dasselbe konnte ein Ortho- oder Metadiamin sein. War es ein Orthodiamin, so mufste sich bei der Behandlung mit Benzoylchlorid ein Imidazol von folgender Formel bilden:

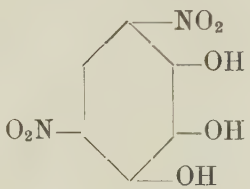


War es jedoch, wie vermutet, ein Metadiamin, so mufste ein Benzdisoxazolderivat von folgender Konstitution entstehen:



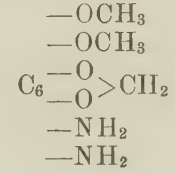
Die Bildung eines Bismarckbrauns war bei diesem Metadiamin nicht mehr zu erwarten, da ja keine einzige Orthoparastellung für die Kuppelung mehr frei ist.

Das salzsaure Diamidopyrogallol wurde mit einem grofsen Überschufs von Benzoylchlorid längere Zeit auf 350° erwärmt; beim Erkalten erstarrte die Lösung zu einem Brei von Kristallen, die als das oben vermutete Benzoyloxydiphenylbenzdisoxazol identifiziert werden konnten. Somit war für das Dinitropyrogallol die Konstitution



bewiesen.

Bei der Darstellung des salzsauren Amidopyrogallols und des salzsauren Diamidopyrogallols drängte sich mir die Frage auf, ob man nicht, von diesen Verbindungen ausgehend, leicht zum 1,2,3,4-Tetraoxybenzol und zum Pentaoxybenzol gelangen könnte. Das 1,2,3,4-Tetraoxybenzol ist bisher nur in Derivaten bekannt. Durch Destillation von Petersiliensamen hatte von Gerichten[1]) neben einem Terpen das Apiol $C_{12}H_{14}O_4$ erhalten. Ciamician und Silber[2]) wiesen nun später nach, dafs dieser Körper ein Dimethylmethylenäther eines benachbarten Allyltetraoxybenzols sei. Es gelang dies dadurch, dafs sie das Apiol durch Abbau und folgenden Aufbau schliefslich in ein Diamidoapion



überführen konnten, in dem die Orthostellung der beiden Amidogruppen sich durch Kondensation mit Diacetyl zum Azin nachweisen liefs. Infolgedessen mufsten die vier vorher bereits besetzten Stellen zu einander sich in Nachbarstellung befinden. Die genannten Autoren schlagen für die Grundsubstanz, die sie nicht in freier Form sondern nur in methylierten Derivaten darstellen konnten, den Namen Apionol vor.

Der einfachste Weg zur Darstellung dieses Körpers schien mir die Überführung des salzsauren Amidopyrogallols in das entsprechende Diazoniumsalz und der darauf folgende Ersatz der Diazoniumgruppe durch die Hydroxylgruppe. In zweiter Linie kam dann ein Verfahren von Flesch und Weidel in Betracht, das mit Vorteil in der Technik zur Darstellung von Phloroglucin[3]) verwandt wird. Dasselbe besteht darin, dafs symmetrisches Triamidobenzol als salzsaures Salz mit einem grofsen Überschufs von Wasser bei Luftabschlufs längere Zeit zum Sieden erhitzt wird, wobei allmählich die drei Amidogruppen abgespalten und durch Hydroxylgruppen ersetzt werden, so dafs Phloroglucin entsteht. Dafs auch bei den Amidopyrogallolen dieses Verfahren mit Erfolg würde verwendet werden können, liefs sich schon

1) Ber, 9, 1477.
2) Ber. 21, 913, 1621, 2129; 22, 119, 2482; 23, 2283.
3) D.R.P. 102358.

deshalb vermuten, weil in ihnen die Amidogruppen durch die in Ortho- und Parastellung befindlichen Hydroxyle bereits aufgelockert sein mufsten.

Ich suchte das Apionol zunächst durch Diazotierung darzustellen, doch resultierten hierbei nur humusartige Zersetzungsprodukte, aus denen sich keine einheitliche Verbindung isolieren lassen wollte. Ich wandte mich daher bald dem Verfahren von Flesch und Weidel zu. Die Versuche wurden sowohl in offenen wie in verschlossenen Gefäfsen ausgeführt, in ersterem Falle unter fortwährendem Durchleiten eines Kohlensäurestromes. Salzsaures Amidopyrogallol lieferte hierbei nach mehrstündigem Erhitzen ein humusartiges Zersetzungsprodukt, aus dem aber durch längere Extraktion mit Äther ein schwach gefärbter Körper gewonnen werden konnte, der aus trockenem Benzol umkristallisiert und auf diese Weise völlig rein erhalten werden konnte. Es war dies das gewünschte Apionol. Durch vollkommene Acetylierung und Benzoylierung mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure bezw. Benzoylchlorid gelang es mir, das Vorhandensein von vier Hydroxylgruppen nachzuweisen. Aufserdem erhielt ich durch Behandlung mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung ein alkaliunlösliches Tetramethyltetraoxybenzol vom Smp. 83°, das jedenfalls mit dem von Ciamician und Silber[1]) beschriebenen und den Smp. 81° besitzenden identisch sein dürfte, denn es löst sich ebenso wie dieses in konz. Schwefelsäure, und diese Lösung nimmt dann in beiden Fällen beim Verdünnen mit Wasser eine rotbraune Färbung an.

Das Pyrogallol unterscheidet sich von den beiden anderen Trioxybenzolen durch seine äufserst leichte Oxydierbarkeit besonders in alkalischer Lösung. Dieselbe ist bekanntlich so grofs, dafs eine alkalische Pyrogallollösung zur quantitativen Absorption des Sauerstoffs verwendet werden kann. Das dargestellte Tetraoxybenzol konnte nur das benachbarte sein; dies beweist seine Darstellungsweise aus dem Orthoamidopyrogallol und aufserdem zeigt es charakteristische Unterschiede von den beiden anderen bereits bekannten Tetraoxybenzolen, es besitzt einen anderen Schmelzpunkt und gibt mit Eisenchlorid momentan eine intensive Blaufärbung, eine Reaktion, die die beiden anderen nicht besitzen. Man hätte demnach erwarten sollen, dafs es noch leichter wie das Pyrogallol sich würde oxydieren lassen und speziell in alkalischer Lösung den Sauerstoff noch energischer absorbieren würde. Dem ist jedoch nicht so; in Alkalien löst es sich sehr leicht

1) Ber. 22, 2483.

mit hellgelber Färbung auf, doch behält diese Lösung ihre Farbe vollkommen bei und absorbiert absolut keinen Sauerstoff, wie durch Versuche nachgewiesen werden konnte. Eine Erklärung für dieses auffällige Verhalten zu finden, ist mir nicht gelungen.

Das Pentaoxybenzol war sowohl selbst wie in Derivaten bis in die neueste Zeit vollkommen unbekannt. Erst im letzten Jahre ist es von Wenzel[1]) dargestellt worden. Als Ausgangsmaterial benützte er Trimethylphloroglucin, welches durch Nitrierung und nachfolgende Reduktion in das salzsaure Diamidotrimethylphloroglucin übergeführt wurde; dieses gab dann durch Hydrolyse nach Flesch und Weidel[2]) ein Trimethylpentaoxybenzol, aus dem durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure Pentaoxybenzol entstand.

Ich ging wie erwähnt vom salzsauren Diamidopyrogallol aus, welches sich ebenfalls durch Hydrolyse direkt in Pentaoxybenzol überführen liefs. Doch waren die Ausbeuten, die schon beim Apionol nur 25 % betrugen, hier so minimal, dafs es mir aus Materialmangel nicht gelang, das Pentaoxybenzol vollkommen rein darzustellen. Dasselbe gibt in wässeriger Lösung mit Eisenchlorid eine intensiv rotbraune Färbung. Beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure wird es in Pentaacetylpentaoxybenzol übergeführt. Vielleicht gelingt es mir später bei einiger Modifikation des Darstellungsverfahrens, die Ausbeute zu vermehren und dadurch auch das Pentaoxybenzol besser zu charakterisieren.

Das Pyrogallol wird in der Arzneikunde, der photographischen Praxis und in der Färbetechnik mannigfach benützt. Es lag deshalb nahe, auch einige seiner hier dargestellten Derivate auf ihre Brauchbarkeit in der einen oder anderen Hinsicht untersuchen zu lassen. Dabei hat sich folgendes gezeigt. Das Pyrogallol ist von dem Mediziner als Heilmittel bei Hautkrankheiten, z. B. Psoriasis, geschätzt. Doch hat es schädliche Nebenwirkungen. Es ist ein starkes Gift und darf deshalb nur mit Vorsicht verwandt werden, weil es leicht auch schon von der Haut aus resorbiert wird. Das Pyrogallolcarbonat hingegen ist ganz ungiftig, wird auch als solches nicht resorbiert; sobald es jedoch mit kranken Stellen, besonders solchen, die durch Ausscheidung von Säften feucht sind, in Berührung kommt, wird es, aber eben nur an diesen Sellen, in Pyrogallol übergeführt und kann hier also

1) Ch. J. 1900, 934. Veröffentlicht wurde diese Arbeit in einem Vortrage auf dem letzten Naturforscherkongrefs in Karlsbad, der hier nur in kurzem Auszuge angegeben ist; der Vortrag selbst ist noch nicht publiziert worden.

2) l. c.

wirken, ohne dafs dabei ein Übermafs von Pyrogallol vom Körper resorbiert wird, da ja an allen anderen Stellen das Pyrogallolcarbonat unverändert bleibt.

In der photographischen Praxis findet Pyrogallol als einer der ältesten Entwickler Anwendung; es war zu erwarten, dafs auch die Derivate sich hier würden benützen lassen.

Die Untersuchung wurde von den Höchster Farbwerken ausgeführt und dabei folgendes gefunden. Das Pyrogallolcarbonat, Nitropyrogallol und Dinitropyrogallol entwickeln gar nicht. Das salzsaure Amidopyrogallol entwickelt mit Sulfit in wässeriger Lösung gut, doch wird es von bereits bekannten anderen Entwicklern an Güte übertroffen. Dagegen ist das salzsaure Diamidopyrogallol wohl die erste bisher bekannte Substanz, die in wässeriger Lösung für sich allein ohne irgendwelchen Zusatz das Bild bereits entwickelt. Durch Zusatz von Sulfit wird das Bild bedeutend verstärkt, doch zersetzt sich die Sulfitlösung sehr schnell.

Dann wurden noch die beiden Nitro- und die beiden salzsauren Amidopyrogallole von den Höchster Farbwerken auf ihre Brauchbarkeit als Farbstoffe geprüft.

Das Nitropyrogallol läfst sich zwar sauer auffärben und mit Bichromat entwickeln, ist aber vor allem Beizenfarbstoff. Man erhält auf Vorbeize ein stumpfes, ziemlich waschechtes Gelbbraun. Dinitropyrogallol färbt ungebeizte Wolle in saurem Bade; doch ist die Färbemethode auf vorgebeiztem Stoff vorzuziehen; die Färbung ist etwas gelber wie beim Nitropyrogallol. Doch besitzen beide Farbstoffe kein praktisches Interesse.

Salzsaures Amidopyrogallol färbt ungebeizte Felle nur in Spuren, gibt dagegen auf vorgebeizten schöne braungraue Färbungen. Salzsaures Diamidopyrogallol färbt ungebeizte Felle bereits kräftiger, doch ist Vorbeize vorzuziehen. Man erhält in beiden Fällen gelbbraune Färbungen. Die beiden Amidoverbindungen wären als Farbstoffe praktisch verwendbar, wenn ihr Preis nicht ein zu hoher wäre.

Experimenteller Teil.

Zur Darstellung des Pyrogallolcarbonats wurde die von Einhorn und Pfeiffer[1]) angegebene Methode mit einigen ganz geringfügigen Modifikationen benutzt.

In einem Erlenmeyerkolben von 1500—2000 ccm Inhalt fügt man zu 100 g reinem Pyrogallol (Smp. 132°) 200 g über Kali getrocknetes Pyridin; das Pyrogallol geht dabei unter ziemlich starker Erwärmung in Lösung. Nun gibt man hierzu 400 g Xylol und kühlt in einer Kältemischung. Unter weiterer starker Kühlung und unter beständigem Schütteln leitet man nun in raschem Strome 80 g Phosgen ein, wozu höchstens 1 Stunde erforderlich ist. Nach Beendigung der Zuleitung läfst man die Flüssigkeit, aus der sich während der Operation eine dunkel gefärbte sirupöse Masse ausgeschieden hat, noch ca. $^1/_2$ Stunde in Eiswasser stehen und erhitzt sie dann über der freien Flamme oder im Ölbade am Rückflufskühler mit Chlorcalciumverschlufs zum Sieden, bis sie sich vollkommen in zwei Schichten getrennt hat, wozu wieder ca. 1 Stunde erforderlich ist. Nach dem Erkalten gieſst man das leicht flüssige oben schwimmende Xylol ab; dieses ist fast vollkommen frei von Pyrogallolcarbonat, man kann es bei einer Wiederholung des Versuches ungereinigt wieder benützen. Die untere, in der Hitze ebenfalls leicht flüssige Schicht hat beim Erkalten eine sirupöse Konsistenz angenommen; sie besteht aus Pyrogallolcarbonat, Pyridin und salzsaurem Pyridin. Dieselbe wird ganz allmählich unter fortwährendem Rühren in 600 g mäfsig verdünnte Salzsäure eingetragen (1 Teil konzentrierte HCl, 3 Teile H_2O), in die man zur Kühlung Eisstücke gibt. Bei dieser Operation fällt das Pyrogallolcarbonat als weifser Niederschlag heraus, der sofort abgesaugt und auf Ton abgepreſst wird. Das Filtrat wird zwei Mal ausgeäthert und der Äther

1) Privatmitteilung von Herrn Professor Einhorn.

zum gröfsten Teil abdestilliert; den letzten Anteil desselben läfst man freiwillig verdunsten, wobei der Rest des Carbonats in derben Tafeln erscheint. Dieselben werden fein gepulvert, zur Entfernung von unverändertem Pyrogallol kurze Zeit mit Wasser digeriert und nach dem Absaugen ebenfalls scharf abgepreſst. Zur vollständigen Reinigung kristallisiert man das Pyrogallolcarbonat aus absolut trockenem Benzol um, aus dem es beim Erkalten in farblosen Tafeln oder Nadeln vom Smp. 132° herauskommt. Die Ausbeute beträgt ca. 85 g.

Während das Pyrogallol geschmacklos ist, besitzt das Pyrogallolcarbonat süfsen Geschmack; es ist schwer löslich in kaltem Wasser und wird in dieser Lösung nach mehreren Stunden unter Kohlensäureentwicklung allmählich aufgespalten und in Pyrogallol zurückverwandelt. Von heifsem Wasser wird es sofort unter Aufspaltung gelöst. In Soda löst es sich unter langsamer Braunfärbung; dieses findet bei Anwendung von ätzenden Alkalien schneller statt. In der Kälte ist es leicht löslich in Äther, Aceton, Essigäther und Eisessig, schwer in Benzol und Chloroform, die es aber in der Siedehitze leicht aufnehmen. Mit Eisenchlorid gibt es eine violettbraune Färbung, die auf Zusatz von Salzsäure verschwindet, während Pyrogallol selbst mit Eisenchlorid eine Braunfärbung gibt, die aber auf Zusatz von Salzsäure nicht verschwindet. Ferner gibt es mit Silbernitrat erst nach einigen Minuten eine Fällung von metallischem Silber, während Pyrogallol Silbernitrat momentan reduziert.

Zur Darstellung des Pyrogallolcarbonats ist es nicht nötig, reines Pyridin zu verwenden. Man kann auch technisches Pyridin benützen; dieses enthält etwas Anilin, man mufs deshalb zur Entfernung des gebildeten Diphenylharnstoffs das erhaltene Produkt in möglichst wenig Äther ein- bis zwei Mal aufnehmen und von dem hierbei nicht in Lösung gehenden Diphenylharnstoff abfiltrieren. Durch Umkristallisieren aus Benzol werden dann die letzten Anteile des Harnstoffs entfernt.

Molekulargewichtsbestimmung des Pyrogallolcarbonats[1]):

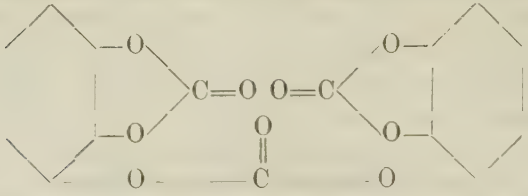
$$M = 100 \frac{g \cdot \Gamma}{G \cdot \Delta}$$

0,4288 g erhöhten den Sdp. von 30,5 g Benzol ($\Gamma = 26{,}7$) um 0,29°.
0,3711 g „ „ „ „ 28,1 g „ um 0,24°.

Berechnet für $C_7H_4O_4$:	Gefunden:
$M = 152$	I. $M = 130$ II. $M = 142$

1) Nach Landsberger.

Carbonat des inneren Pyrogallolcarbonats.



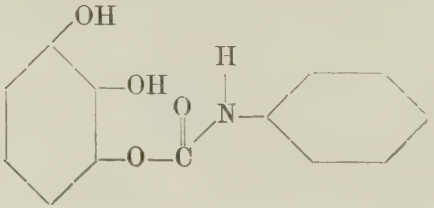
100 g Pyrogallol werden, wie oben angegeben, in 200 g Pyridin und 400 g Xylol gelöst und unter starker Kühlung 120 g Phosgen hinzugeleitet, wozu $1^1/_2$ Stunde erforderlich ist. Nachdem das Reaktionsprodukt, aus dem sich wieder eine braungefärbte sirupöse Masse ausgeschieden hat, $^1/_2$ Stunde lang unter Kühlung sich selbst überlassen war, wurde es zum Sieden erhitzt, bis eine vollkommene Trennung in zwei Schichten stattgefunden hatte. Nach dem Erkalten wurde das Xylol abgegossen und die sirupöse Masse unter stetem Rühren allmählich in eine mit Eisstücken versehene Lösung von 150 g konz. Salzsäure und 450 g Wasser eingetragen. Es resultiert hierbei ein schwach bräunlich gefärbter Niederschlag, der scharf abgesaugt und auf Tontellern abgepreſst wird. Derselbe ist in Äther fast unlöslich und läſst sich aus viel siedendem Benzol umkristallisieren, wodurch er rein weiſs wird.

0,1292 g Substanz gaben 0,2594 g CO_2 und 0,0230 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_8O_4$:	Gefunden:
C 54,55 %	54,75 %
H 1,82 %	1,98 %

Das Carbonat des Pyrogallolcarbonats kristallisiert aus Benzol in schönen, farblosen Blättchen vom Smp. 177°; es ist sehr schwer löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Wasser. Von Wasser wird es selbst beim Kochen nur sehr schwer angegriffen; auch beim Erwärmen mit Soda wird es erst nach längerer Zeit zerstört, wobei Braunfärbung eintritt. Silbernitratlösung wird nur sehr schwer und nur beim Kochen zu metallischem Silber reduziert.

Pyrogallolkohlensäureanilid.



3 g Pyrogallolcarbonat werden in 50 g siedendem Benzol gelöst und hierzu in der Hitze 2,1 g Anilin hinzugefügt. Die Lösung wurde

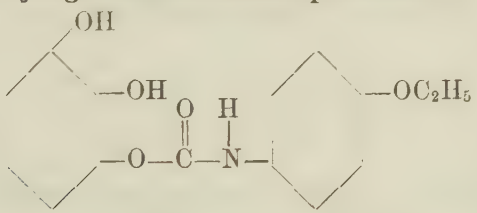
6 Stunden lang auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt, wobei allmählich ein fast farbloser Niederschlag sich abschied. Nach dem Erkalten wurde derselbe abgesaugt und aus sehr viel Benzol unter Zusatz von Tierkohle bis zum konstanten Schmelzpunkt umkristallisiert. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 4,5 g.

0,2150 g Substanz gaben 0,5056 g CO_2 und 0,0919 g H_2O.
0,1625 g „ „ bei 16,8° und 712,5 mm Druck 8,2 ccm N.

Berechnet für $C_{13}H_{11}O_4N$:	Gefunden:
C 63,67 %	64,13 %
H 4,49 %	4,75 %
N 5,71 %	5,49 %

Das Pyrogallolkohlensäureanilid bildet lange, fast farblose Nadeln vom Smp. 141°; es ist leicht löslich in Äther und Essigäther, schwer dagegen in Benzol und Gasolin. Mit Eisenchlorid gibt es die den Brenzkatechinderivaten eigentümliche Grünfärbung, während es von Alkalien besonders beim Erwärmen total aufgespalten wird. Als Nebenprodukt bildet sich immer etwas Diphenylharnstoff, von dem es nur äufserst schwer durch wiederholtes Umkristallisieren aus Benzol getrennt werden kann.

Pyrogallolkohlensäure-p-Phenetidid.



Zu 2 g feingepulvertem Pyrogallolcarbonat wurden in einem Reagierglase 1,8 g p-Phenetidin hinzugegeben und das Gemenge auf dem Wasserbade erwärmt, bis eine klare Schmelze entstand. Nach dem Abkühlen wurde die erstarrte Masse mit Äther digeriert; ein Teil ging dabei in Lösung, während ein weifser Körper vom Smp. 224° ungelöst blieb, dieser dürfte mit dem von Gattermann und Cantzler[1]) beschriebenen Diäthoxydiphenylharnstoff identisch sein. Die ätherische Lösung wurde nun unter Eiskühlung mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt, die dabei den gelösten Körper dem Äther völlig entzieht, und dann die alkalische Lösung schnell in verdünnte Salzsäure eingegossen, die wieder mit Eisstücken gekühlt wird. Die

1) Ber. 25, 1090.

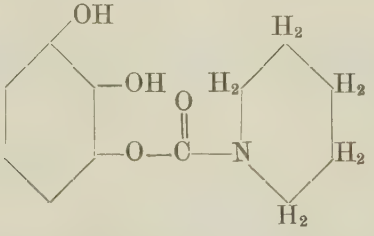
saure Lösung wurde nun ausgeäthert und der Äther verdampft. Als Rückstand blieb das Phenetidid des Pyrogallolcarbonats, welches durch Umkristallisieren aus einem Gemisch von Essigäther und Benzol leicht rein erhalten werden konnte.

0,1797 g Substanz gaben 0,4099 g CO_2 und 0,0841 g H_2O.
0,1799 g „ „ bei 10,4° und 727 mm Druck 7,7 ccm N.

Berechnet für $C_{15}H_{15}O_5N$:		Gefunden:
C	62,28 %	62,21 %
H	5,19 %	5,20 %
N	4,84 %	4,89 %

Das Pyrogallolkohlensäure-p-phenetidid bildet farblose bis schwach braunstichige Nadeln vom Smp. 162°. Es ist leicht löslich in Äther und Essigäther, schwer in Benzol, Wasser und Gasolin. Mit Eisenchlorid gibt es gleichfalls die für seine Konstitution charakteristische Grünfärbung; mit Soda und verdünnten Alkalien tritt zunächst eine schöne Violettfärbung ein, die aber besonders beim Erwärmen bald verschwindet.

Pyrogallolkohlensäurepiperidid.



Unter Eiskühlung werden zu 3 g feingepulvertem Pyrogallolcarbonat vorsichtig 1,7 g Piperidin hinzugefügt; man rührt die Masse mit einem Glasstabe gut durcheinander und nimmt sie dann aus dem Eis. Bei weiterem Rühren findet jetzt nur noch schwache Erwärmung statt. Nach dem Abkühlen versetzt man die Masse mit einigen Kubikcentimeter Essigäther und erwärmt auf dem Wasserbade, bis vollkommene Lösung eintritt. Aus dieser Lösung fallen dann nach mehreren Stunden (bisweilen erst nach 1—2 Tagen) schöne weifse Kristalle heraus. Dieselben werden abgesaugt und mit Essigäther gewaschen; das Filtrat wird eingedunstet, mit wenig verdünnter Salzsäure versetzt und ausgeäthert. Die ätherische Lösung behandelt man sehr kurze Zeit mit verdünnter, eiskalter Natronlauge und läfst die entstandene alkalische Lösung schnell in verdünnte, mit Eisstücken gekühlte Salzsäure einfliefsen. Die salzsaure Lösung, aus der Kristalle

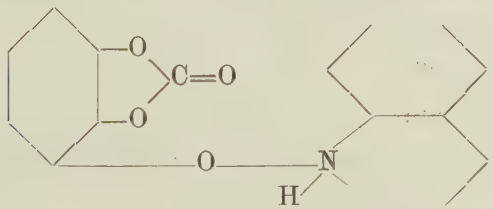
sich auszuscheiden beginnen, wird schnell ausgeäthert und der Äther verdunstet; das zurückbleibende Öl wird auf Zusatz von Essigäther fest und ist mit den direkt aus Essigsäther erhaltenen Kristallen identisch. Zur Reinigung wird das Produkt aus Essigester umkristallisiert.

0,1995 g Substanz gaben 0,4448 g CO_2 und 0,1138 g H_2O.
0,1900 g „ „ bei 11,1 und 722 mm Druck 10,1 ccm N.

Berechnet für $C_{12}H_{15}O_4N$:	Gefunden:
C 60,76 %	60,81 %
H 6,33 %	6,34 %
N 5,91 %	6,01 %

Das Pyrogallolkohlensäurepiperidid kristallisiert aus Essigäther in schönen farblosen Nadeln vom Smp. 161°; es ist leicht löslich in Äther, schwer in Essigester, Wasser, Benzol und Gasolin. Mit Eisenchlorid gibt es eine intensive Grünfärbung. Durch Soda und Alkalien wird es in der Kälte kaum angegriffen, beim Erwärmen tritt jedoch unter Rotbraunfärbung Zersetzung ein. Durch Behandlung mit konz. Salpetersäure wird es nach kurzer Zeit in einen intensiv grünen Körper übergeführt.

Verbindung von Chinolin mit Pyrogallolcarbonat:



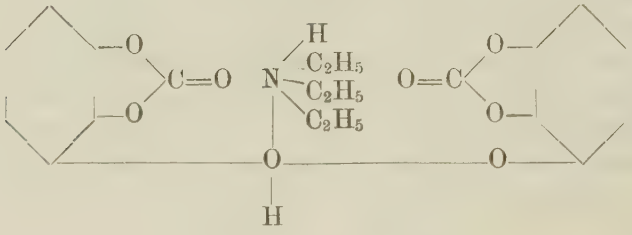
1 g Pyrogallolcarbonat wurde in 5 ccm Äther gelöst und zu dieser Lösung 0,8 g Chinolin hinzugegeben. Nach kurzer Zeit begannen sich farblose Kristalle abzuscheiden, die abgesaugt und mit Äther gewaschen wurden. Zur Reinigung wurde das Produkt in Benzol gelöst und heifs mit Gasolin versetzt; beim Erkalten schied es sich in Nadeln aus und wurde im Vakuum über Chlorcalcium und Paraffin getrocknet.

0,1297 g Substanz gaben bei 15° und 714 mm Druck 5,9 ccm N.

Berechnet für $C_{16}H_{11}O_4N$:	Gefunden:
N 4,98 %	5,00 %

Die Chinolinverbindung des Pyrogallolcarbonats kristallisiert aus Benzolgasolingemisch in schönen farblosen Nadeln vom Smp. 103°. Sie ist in vielen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, schwer in Gasolin. Bereits durch die Feuchtigkeit der Luft scheint die Verbindung eine Zersetzung zu erleiden, da sie scharf nach Chinolin riecht; durch Alkalien wird sie momentan zerstört.

Verbindung von 1 Molekül Triäthylamin mit 2 Molekülen Pyrogallolcarbonat.



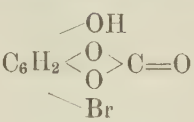
1 g Pyrogallolcarbonat wurde in wenig Äther gelöst und diese Lösung mit 0,66 g Triäthylamin versetzt. Dabei fiel sofort ein farbloser Körper heraus, der abgesaugt und wie die vorige Verbindung aus Benzolgasolingemisch umkristallisiert wurde.

0,1573 g Substanz gaben 0,3410 g CO_2 und 0,0811 g H_2O.
0,1135 g „ „ bei 22,5° und 718 mm 3,9 ccm N.
0,1535 g „ „ „ 21,5° „ 714 mm 5,1 ccm N.

Berechnet für $C_{20}H_{23}O_8N$:	Gefunden:	
C 59,26 %	59,12 %	
H 5,68 %	5,73 %	
N 3,46 %	3,66 %	3,54 %

Der Körper enthält also der Analyse nach auf 1 Molekül Triäthylamin 2 Moleküle Pyrogallolcarbonat; er kristallisiert in farblosen Nadeln vom Smp. 111° und ist in vielen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, schwer dagegen in Gasolin. Im Vakuum und im geschlossenen Exsikkator ist er unbeschränkte Zeit haltbar; an die Luft gebracht zerfliefst er jedoch bereits nach wenigen Minuten zu einer braunen Schmiere.

Monobrompyrogallolcarbonat.



In einem Kolben mit eingeschliffenem Kühler werden 5 g Pyrogallolcarbonat in 75 g reinem, alkohol- und wasserfreien Chloroform[1]) unter Erwärmung gelöst.

Die Chloroformlösung des Pyrogallolcarbonats wird jetzt mit Eiswasser gekühlt — es ist nicht von Belang, dafs ein Teil des Carbonats dabei wieder herausfällt — zu der Lösung 5,3 g Br hinzugegeben und der Kolben mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen. Nach kurzer Zeit beginnt eine ziemlich heftige Bromwasserstoffentwicklung. Sobald diese beendet ist, wird die Lösung auf dem Wasserbade erwärmt, bis sie fast vollkommen farblos geworden ist. Beim Erkalten scheidet sich aus dieser Lösung das Monobrompyrogallolcarbonat in farblosen Kristallen aus, die aus absolut trockenem Benzol umkristallisiert werden. Die Chloroformmutterlauge hält noch einen beträchtlichen Anteil zurück, der durch Abdunsten des Chloroforms gewonnen werden kann. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 6,5 g.

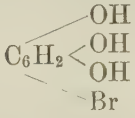
0,2211 g Substanz gaben 0,1781 g AgBr.

Berechnet für $C_7O_4H_3Br$:	Gefunden:
Br 34,62 %	34,28 %

Das Monobrompyrogallolcarbonat bildet farblose Kristalle vom Smp. 155°. Es ist leicht löslich in Äther, schwer in Chloroform, Benzol und Wasser. Beim Aufbewahren wird es allmählich etwas dunkler. An der Luft verwittern die Kristalle schon nach ziemlich kurzer Zeit. Mit Eisenchlorid gibt es eine violette Färbung; durch Alkalien wird es unter von oben zunehmender Braunfärbung aufgespalten. In wässeriger Lösung wird es in der Kälte allmählich, schnell beim Erwärmen unter Kohlensäureentwicklung aufgespalten und geht dabei in den folgenden Körper über.

1) Das käufliche Chloroform wurde zu diesem Zwecke vorher auf folgende Weise gereinigt. 1 Kilo Chloroform wurde etwa 10 Mal mit je ca. 200 ccm Wasser ausgeschüttelt, um den Alkohol möglichst zu entfernen. Dann wurde es 5—6 Stunden lang über Chlorcalcium zum Sieden erhitzt und dann abdestilliert, wodurch es völlig rein erhalten wurde.

Monobrompyrogallol.



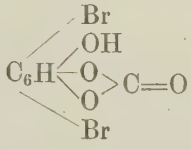
Monobrompyrogallolcarbonat wird mit der 4—5fachen Menge Wasser auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Kohlensäureentwicklung aufgehört hat und alles in Lösung gegangen ist. Nach dem Abkühlen äthert man aus und läfst den Äther vorsichtig entweder bei gewöhnlicher Temperatur oder auf schwach lauwarmem Wasserbade verdunsten. Der Rückstand wird getrocknet und aus wasserfreiem Benzol umkristallisiert.

0,1963 g Substanz gaben 0,2555 g CO_2 und 0,0458 g H_2O.

Berechnet für $C_6H_5O_3Br$:		Gefunden:
C	35,12 %	35,49 %
H	2,44 %	2,59 %

Das Brompyrogallol bildet derbe Prismen, die keinen Schmelzpunkt besitzen; bei ca. 120° beginnt es sich zu schwärzen und zersetzt sich unter Blasenbildung völlig bei ca. 140°. Es ist sehr leicht löslich in Äther und Alkohol, etwas schwerer in Wasser und sehr schwer in kaltem Benzol. Die wässerige Lösung zersetzt sich bei längerem Erwärmen unter Braunfärbung. Mit Eisenchlorid gibt die wässerige Lösung eine intensiv violettbraune Färbung, während sie auf Zusatz von Alkali von obenher braunrot gefärbt wird.

Dibrompyrogallolcarbonat.



In einem Kolben mit eingeschliffenem Kühler werden 5 g Pyrogallolcarbonat zunächst, wie oben angegeben, in alkoholfreiem Chloroform mit 5,3 g Brom versetzt und in der Kälte in Monobrompyrogallolcarbonat übergeführt; sobald die Bromwasserstoffentwicklung aufgehört hat, werden von neuem 5,3 g Brom und als Überträger ein wenig metallisches Eisen hinzugesetzt. Nun wird die Lösung auf dem Wasserbade unter Chlorcalciumverschlufs zum Sieden erhitzt, bis kein Bromwasserstoff mehr entweicht und die Lösung fast farblos geworden

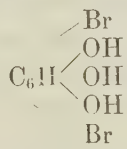
ist, wozu ca. 3 Stunden erforderlich sind. Wird kein Eisen als Überträger angewandt, so dauert die Reaktion bisweilen drei Tage. Beim Erkalten fallen dann aus der Lösung weifse Nadeln, die aus wasserfreiem Benzol umkristallisiert werden. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 7,5 g. Auch hier läfst sich durch Abdunsten der Chloroformmutterlauge noch ein beträchtlicher Anteil gewinnen.

0,1695 g Substanz gaben 0,2048 g AgBr.

Berechnet für $C_7H_2O_4Br_2$:	Gefunden:
Br 51,61 %	51,42 %

Das Dibrompyrogallolcarbonat bildet Nadeln vom Smp. 146°, schmilzt also 9° niedriger als die entsprechende Monoverbindung. Es ist leicht löslich in Äther, schwer in Benzol, Wasser und Chloroform. Mit Eisenchlorid gibt die wässerige Lösung bei Gegenwart von Alkohol im ersten Moment eine intensive Blaufärbung, die bald in Grün umschlägt. Mit Alkalien entsteht eine rosa gefärbte Lösung, deren Färbung von oben her an Intensität zunimmt. Das Dibromcarbonat färbt sich beim Aufbewahren etwas dunkler; an der Luft verwittern die Kristalle nach kurzer Zeit; die wässerige Lösung wird in der Kälte allmählich, rasch beim Erwärmen unter Kohlensäureentwicklung aufgespalten.

Dibrompyrogallol.



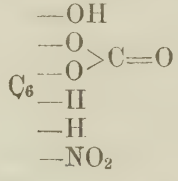
Dibrompyrogallolcarbonat wird mit der 4—5fachen Menge Wasser auf dem Wasserbade erhitzt, bis keine Kohlensäure mehr entweicht und alles in Lösung gegangen ist. Beim Erkalten kristallisiert das Dibrompyrogallol in langen Nadeln heraus, die nach dem Absaugen auf Ton getrocknet werden. Dem Filtrat kann man den Rest noch durch Ausäthern entziehen, doch mufs man dann den Äther vorsichtig auf dem lauen Wasserbade verdunsten. Zur Reinigung wird der Körper aus wasserfreiem Benzol umkristallisiert.

0,4398 g Substanz gaben 0,4117 g CO_2 und 0,0584 g H_2O.

Berechnet für $C_6H_4O_3Br_2$:	Gefunden:
C 25,35 %	25,53 %
H 1,41 %	1,48 %

Das Dibrompyrogallol bildet lange Nadeln, die eben noch unter Dunkelfärbung bei 158° schmelzen und wenig höher sich unter Schwärzung vollkommen zersetzen; es ist leicht löslich in Äther und schwer in Benzol, Chloroform und Wasser. In wässeriger Lösung zersetzt es sich beim Kochen allmählich unter Braunfärbung. Durch Eisenchlorid wird die wässerige Lösung intensiv blau, durch Alkalien rosarot gefärbt.

Nitropyrogallolcarbonat.



10 g fein gepulvertes Pyrogallolcarbonat werden bei Zimmertemperatur in 37 g Eisessig gelöst und nun unter starker Kühlung und fortwährendem Schütteln tropfenweise 6,5 g Salpetersäure (sp. G. 1,4) hinzugegeben, wozu ca. 15 Minuten erforderlich sind. Die Lösung, die jetzt dunkelrotbraun gefärbt ist, läfst man ca. 20 Minuten unter Kühlung stehen und filtriert dann das ausgeschiedene Nitropyrogallolcarbonat ab. Dasselbe läfst sich durch einmaliges Umkristallisieren aus Chloroform leicht rein erhalten. Die Ausbeute beträgt ca. 50 %.

0,1885 g Substanz gaben 0,2961 g CO_2 und 0,0298 g H_2O.
0,2057 g „ „ bei 8,7° und 715 mm Druck 13,2 ccm N.

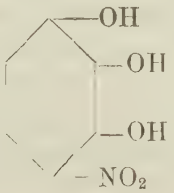
Berechnet für $C_7H_3O_6N$:		Gefunden:
C	42,64 %	42,84 %
H	1,52 %	1,76 %
N	7,11 %	7,27 %

Das Nitrocarbonat kristallisiert aus Chloroform in langen schwach gelben Nadeln vom Smp. 148°—149°: die Kristalle verwittern an der Luft jedoch sehr schnell. Es ist leicht löslich in Äther, Aceton und Essigäther, schwer in Eisessig, Chloroform, Benzol und Wasser. Durch Alkohol und Wasser wird es besonders beim Erwärmen unter gleichzeitiger Lösung aufgespalten. Durch Alkalien erfolgt die Spaltung augenblicklich.

Zweite Methode. 30 g fein gepulvertes Pyrogallolcarbonat werden in 150—180 g konz. Schwefelsäure von —16° eingetragen; das Pyrogallolcarbonat geht dabei allmählich vollkommen in Lösung; zu dieser Lösung wird dann ganz allmählich unter fortwährendem Schütteln

oder Rühren und unter Kühlung mit einer Kältemischung mittels eines Tropftrichters ein Gemisch von 40 g konz. Schwefelsäure und 19 g [1]) konz. Salpetersäure (sp. G. 1,4) hinzugetropft, wozu ca. 20—30 Minuten erforderlich sind; ist alles hinzugegeben, so läfst man das Gemisch $^1/_2$ Stunde unter Kühlung und öfterem Umschütteln stehen. Dann gieſst man es vorsichtig auf Eis, dem man vorher zur Zerstörung der etwa entwickelten Stickoxyde 5 g Harnstoff zugesetzt hat, und saugt das sofort herausfallende Nitropyrogallolcarbonat möglichst schnell ab. Die Ausbeute wird nach dieser Methode fast quantitativ.

Nitropyrogallol.



Der bei der Darstellung des Nitropyrogallols nach der ersten Methode abfiltrierte Eisessig wird unter sehr starker Kühlung mit einer möglichst konz. Lösung von 24 g Ätznatron in Wasser versetzt, wobei sofort eine Kristallausscheidung beginnt. Nach Verlauf von 2 Stunden wird der ausgeschiedene, dunkelgelbe Niederschlag abgesaugt und aus heifsem Wasser umkristallisiert, dem man zuvor einige Tropfen konz. Salzsäure zugesetzt hat. Beim Erkalten scheidet sich das Nitropyrogallol in schönen gelben Warzen ab, die abgesaugt und mit reinem Wasser gewaschen werden. Die Ausbeute beträgt ca. 50 % vom angewandten Pyrogallolcarbonat. Man kann auch das nach der zweiten Darstellungsmethode erhaltene Nitropyrogallolcarbonat durch Kochen mit Wasser zersetzen, wobei man eine fast quantitative Ausbeute von Nitropyrogallol erhält.

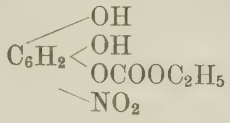
0,2804 g Substanz gaben 0,4321 g CO_2 und 0,0794 g H_2O.
0,2792 g „ „ bei 12,5° u. 713,5 mm Druck 19,9 ccm N.
0,1855 g „ „ „ 10,5° u. 719 mm „ 13,4 ccm N.

Berechnet für $C_6H_5O_5N$:	Gefunden:
C 42,11 %	42,03 %
H 2,92 %	3,15 %
N 8,19 %	I. 7,92 % II. 8,16 %

1) Man hüte sich davor, mehr Salpetersäure zu verwenden, etwas weniger schadet nichts.

Das Nitropyrogallol kristallisiert aus Wasser und Benzol in schönen gelben zu Warzen vereinigten Nadeln vom Smp. 162°. Die Kristalle verändern sich an der Luft nicht. Es ist in der Kälte leicht löslich in Äther, Alkohol, Eisessig und Essigäther, schwer in Wasser, Benzol und Chloroform, die es jedoch in der Hitze leicht aufnehmen. Mit Eisenchlorid gibt die wässerige Lösung im ersten Moment eine Grünfärbung, die aber bald verschwindet. Sehr leicht löslich ist es in Alkalien, in konz. mit grüner, in verdünnten mit intensiv rotbrauner Farbe; ebenso gibt es auch mit Erdalkalien rotbraune Lösungen. Durch Ansäuern dieser Lösungen fällt das Nitropyrogallol unverändert wieder heraus. Erhitzt man jedoch die alkalische Lösung längere Zeit auf dem Wasserbade, so entwickelt sie Ammoniak und beim Ansäuern entwickeln sich dann Stickoxyde, während das Nitropyrogallol vollkommen zerstört und in humusartige Zersetzungsprodukte übergegangen ist. Durch Säuren wird Nitropyrogallol im allgemeinen nicht angegriffen, nur durch konz. Salpetersäure und ganz besonders durch salpetrige Säure, von dieser sogar bereits in verdünnter Lösung, wird es vollkommen zerstört.

Nitropyrogallolkohlensäureäthylester.



Nitropyrogallolcarbonat wird mit der fünffachen Menge absolutem Alkohol zum Sieden erhitzt, bis es vollkommen in Lösung gegangen. Dann läfst man erkalten und verdünnt die Lösung mit Wasser, wodurch sich alsbald ein Niederschlag bildet, der nach dem Absitzen abgesaugt und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert wird.

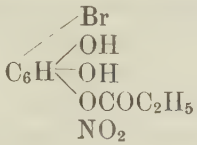
0,2023 g Substanz gaben 0,3297 g CO_2 und 0,0710 g H_2O.

0,2008 g „ „ bei 11° und 721 mm Druck 10,7 ccm N.

Berechnet für $C_9H_9O_7N$:		Gefunden:
C	44,44 %	44,45 %
H	3,74 %	3,90 %
N	5,76 %	6,02 %

Der Nitropyrogallolkohlensäureäthylester kristallisiert in schönen gelben Blättchen vom Smp. 134°; er ist leicht löslich in Äther und Essigäther, schwerer in absolutem Alkohol, sehr schwer in verdünntem Alkohol, Wasser, Benzol und Chloroform. Mit Eisenchlorid gibt er eine intensive Grünfärbung, in Alkalien löst er sich mit gelber Farbe.

Bromnitropyrogallolkohlensäureäthylester.



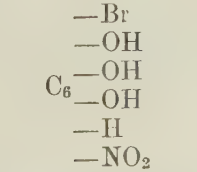
Man löst 2 g Nitropyrogallolcarbonat in 80 g käuflichem Chloroform in der Wärme, gibt 1,61 g Brom hinzu und erhitzt auf dem Wasserbade zum Sieden; nach 1—2 Stunden beginnt eine heftige Bromwasserstoffentwicklung, die nach 6 Stunden beendigt ist. Beim Abkühlen der Lösung scheidet sich der Bromnitropyrogallolkohlensäureäthylester in schönen Nadeln aus, die aus trockenem Benzol umkristallisiert werden.

0,1362 g Substanz gaben 0,0800 g AgBr.

Berechnet für $C_9H_8O_6NBr$:	Gefunden:
Br 24,84 %	24,99 %

Der Bromnitroester bildet schöne, hellgelbe Nadeln vom Smp. 172°; seine Bildung in der Chloroformlösung beruht darauf, dafs das käufliche Chloroform stets Alkohol enthält; durch diesen wird zunächst das Nitrocarbonat in den Nitrokohlensäureester und dieser dann in das Monobromsubstitutionsprodukt übergeführt. Das Nitropyrogallolcarbonat wird durch Brom in reiner Chloroformlösung nicht angegriffen. Natürlich kann man den Bromnitroester auch direkt durch Einwirkung von Brom auf den Nitroester in reiner Chloroformlösung darstellen, doch geht die Reaktion nach der oben angegebenen Methode etwas schneller. Der Bromnitroester ist in der Kälte leicht löslich in Äther, schwer in Benzol, Chloroform und Wasser, die ihn aber in der Hitze in gröfserer Menge aufnehmen. Mit Eisenchlorid gibt er eine intensive Grünfärbung; in Alkalien löst er sich mit rotgelber Färbung und geht hiebei in den folgenden Körper über.

Bromnitropyrogallol.



2 g Nitropyrogallol werden in reinem Chloroform in der Wärme gelöst und hierzu 1,9 g Brom gegeben. Die Lösung wird 8 Stunden

unter Chlorcalciumverschluſs am Rückflußkühler (am besten ist es, wenn derselbe eingeschliffen ist, um die lästigen Zersetzungsprodukte des Korken durch Brom zu vermeiden) auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt, bis kein Bromwasserstoff mehr entweicht. Nach dem Erkalten fällt das Bromnitropyrogallol in gelben Warzen heraus, die aus Benzol umkristallisiert werden. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

0,2675 g Substanz gaben 0,1990 g AgBr.

Berechnet für $C_6H_4O_5NBr$:	Gefunden:
Br 32,00 %	31,67 %

Das Bromnitropyrogallol kristallisiert in schönen Warzen vom Smp. 122°; es ist leicht löslich in Äther, schwer in Benzol, Chloroform und Wasser. Mit Eisenchlorid gibt es im ersten Augenblick eine Grünfärbung, die aber sofort wieder verschwindet; in Alkalien löst es sich mit rotbrauner Farbe und wird aus dieser Lösung durch Säuren unverändert wieder ausgeschieden.

Dikaliumsalz des Nitropyrogallols.

$$C_6H_2\begin{cases}NO_2\\OH\\OK\\OK\end{cases}$$

Nitropyrogallol wird in wenig absolutem Alkohol gelöst und zu dieser Lösung eine filtrierte Lösung von Ätzkali in absolutem Alkohol hinzugegeben, wobei sofort ein dunkel gefärbter Körper herausfällt, der abgesaugt und auf Ton im Vakuum getrocknet wird. Da er sich nicht umkristallisieren ließs, wurde das Rohprodukt direkt zur Analyse verwandt.

0,0918 g Substanz gaben 0,0630 g K_2SO_4.

Berechnet für $C_6H_5O_5NK_2$:	Gefunden:
K 31,60 %	30,77 %

Die Analyse läfst also darauf schliefsen, dafs sich ein Dikaliumsalz gebildet hat. Der Körper ist dunkelrotbraun gefärbt, er besitzt keinen Schmelzpunkt, explodiert jedoch bei 240°. Er ist sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich dagegen in organischen Lösungsmitteln.

Diammoniumsalz des Nitropyrogallols.

$$C_6H_2\begin{cases}NO_2\\ONH_4\\ONH_4\\OH\end{cases}$$

Nitropyrogallol wurde in absolutem Alkohol gelöst und konz. alkoholisches Ammoniak hinzugegeben, wobei sofort ein fast schwarzer

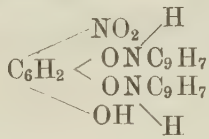
Körper herausfiel, der aber nach dem Absaugen auf Ton gestrichen, heftig Ammoniak verlor und tief rotbraune Farbe annahm. Auch dieser Körper liefs sich aus keinem Lösungsmittel umkristallisieren. Die Bestimmung des Stickstoffgehaltes mittels Verbrennung mifslang, da die durchgeleitete Kohlensäure den Ammoniak abspaltete und sich bei der Verbrennung Kohlenoxyd bildete. Es wurde deshalb der Gehalt an Ammoniak titrimetrisch durch Destillation mit Natronlauge ermittelt.

0,1322 g Substanz gaben 0,02108 g NH_3.

Berechnet für $C_6H_9O_5N_3$:		Gefunden:
NH_3	16,59 %	15,95 %

Die Analyse läfst also darauf schliefsen, dafs in dem erhaltenen Körper wahrscheinlich ein Diammoniumsalz des Nitropyrogallols vorliegt. Die Destillation wurde übrigens bereits nach kurzer Zeit unterbrochen, um zu verhindern, dafs sekundär durch Zersetzung von Nitropyrogallol mit Alkali gebildetes Ammoniak in gröfseren Mengen mit übergeht. Infolgedessen ist der erhaltene Wert auch nur ein Annäherungswert. Das tiefrotbraune Ammoniaksalz schmilzt bei 169° unter Zersetzung, bei der heftige Ammoniakentwicklung stattfindet; es ist sehr leicht löslich in Wasser und unlöslich in organischen Lösungsmitteln.

Verbindung von 1 Molekül Nitropyrogallol mit 2 Molekülen Chinolin.



1 g Nitropyrogallol wurde auf dem Wasserbade in 2,3 g Chinolin gelöst und über Nacht ins Vakuum gestellt. Die Masse erstarrte dabei zu gelb fluoreszierenden warzenförmigen Kristallen; dieselben wurden sehr scharf auf Ton abgepreſst und 2 Tage lang im Vakuum über Chlorcalcium und Paraffin getrocknet. Mangels Umkristallisationsmittel mufste die Analyse mit dem Rohprodukt ausgeführt werden.

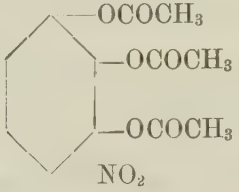
0,1446 g Substanz gaben 0,3552 g CO_2 und 0,0584 g H_2O.

0,1865 g „ „ bei 19,5° und 721 mm Druck 17 ccm N.

Berechnet für $C_{24}H_{19}O_5N_3$:		Gefunden:
C	67,13 %	66,99 %
H	4,43 %	4,49 %
N	9,79 %	9,90 %

Das Nitropyrogallol hat sich demnach mit 2 Molekülen Chinolin salzartig verbunden. Der Körper bildet schöne, gelbe zu Warzen vereinigte Nadeln vom Smp. 74°, die sich in vielen Lösungsmitteln unter Zersetzung in ihre Komponenten auflösen.

Nitrotriacetylpyrogallol.



0,5 g Nitropyrogallol wurden am Rückflufskühler unter Chlorcalciumverschlufs im Ölbade 2 Stunden lang mit 2 g Essigsäureanhydrid zum Sieden erhitzt. Das erkaltete ölige Reaktionsprodukt wurde mit Wasser übergossen, unter dem es beim Rühren mit einem Glasstabe bald erstarrte. Das auf Ton abgepreſste, schwach gelb gefärbte Produkt wurde in heifsem, trockenen Benzol gelöst, kurze Zeit mit Tierkohle behandelt und nach dem Filtrieren mit heifsem Gasolin versetzt. Aus dieser Lösung fielen beim Erkalten schwach gelb gefärbte Nadeln heraus. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 0,7 g.

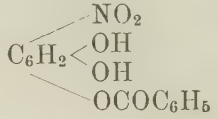
0,3291 g Substanz gaben 0,5862 g CO_2 und 0,1134 g H_2O.

0,2258 g „ „ bei 14,5° und 722 mm Druck 9,8 ccm N.

Berechnet für $C_{12}H_{11}O_8N$:		Gefunden:
C	48,48 %	45,58 %
H	3,70 %	3,83 %
N	4,71 %	4,83 %

Das Nitrotriacetylpyrogallol bildet farblose bis schwach gelb gefärbte Nadeln vom Smp. 85°. Es ist leicht löslich in Äther, schwer in Benzol und Alkohol und unlöslich in Gasolin. In Alkalien ist es unlöslich und wird von ihnen in der Kälte kaum angegriffen; beim Erwärmen mit denselben gibt es unter Aufspaltung allmählich eine rotbraune Lösung.

Monobenzoylnitropyrogallol.



0,5 g Nitropyrogallol wurden mit 2,5 g Benzoylchlorid auf dem Wasserbade erwärmt. Unter Salzsäureentwicklung ging das Nitro-

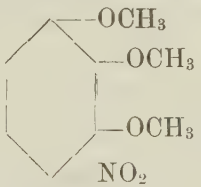
pyrogallol in Lösung, dann erstarrte die Lösung plötzlich zu einem Brei und gleichzeitig hörte die Salzsäureentwicklung auf. Nach dem Erkalten wurde die Masse in Benzol aufgenommen und von den ungelösten Kristallen abfiltriert. Diese liefsen sich aus der 500fachen Menge Benzol umkristallisiert leicht rein erhalten.

0,2038 g Substanz gaben 0,4243 g CO_2 und 0,0656 g H_2O.
0,1899 g „ „ bei 18° und 719 mm Druck 8,5 ccm N.

Berechnet für $C_{13}H_9O_6N$:		Gefunden:
C	56,73 %	56,78 %
H	3,27 %	3,58 %
N	5,09 %	4,89 %

Die Analyse zeigt also, dafs nur eine Hydroxylgruppe des Nitropyrogallols benzoyliert worden ist. Das Monobenzoylnitropyrogallol bildet haarfeine, hellgelb gefärbte Nadeln, die sich bei 200° verfärben und bei 214° unter Zersetzung schmelzen. In Äther ist es leicht löslich, dagegen äufserst schwer in Benzol und Wasser, die selbst in der Hitze nur sehr geringe Mengen davon aufnehmen. Mit Eisenchlorid gibt es bei Gegenwart von Alkohol eine schwache Grünfärbung, in Alkalien löst es sich mit rotgelber Färbung. Die Tribenzoylverbindung läfst sich darstellen durch längeres Erhitzen von Nitropyrogallol mit Benzoylchlorid im Ölbade auf über 200°, doch wurde sie nicht analysiert.

Nitrotrimethylpyrogallol.



Versuche, das Nitrotrimethylpyrogallol mittels Jodmethyl darzustellen, versagten vollkommen; dieselben wurden angestellt auf dem Wasserbade bei Gegenwart von Methylalkohol und von wässerigem und methylalkoholischem Alkali, ferner im verschlossenen Rohr unter denselben Bedingungen. Auch die Äthylierung gelang nicht bei Verwendung von Bromäthyl. Ich verwandte deshalb das von Ullmann und Wenner[1]) vorgeschlagene Dimethylsulfat. In einer Stöpselflasche werden in einer Lösung von 3 g Kali in 30 ccm Wasser 3 g Nitro-

1) l. c.

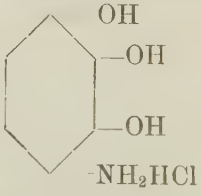
pyrogallol gelöst und hierzu 2,5 g Dimethylsulfat gegeben; die Flasche wird jetzt 3 Stunden lang auf der Schüttelmaschine geschüttelt, sodann noch einmal 1,5 g Kali und 1,2 g Dimethylsulfat hinzugefügt, wieder eine Stunde geschüttelt und dieses Verfahren noch zweimal mit immer abnehmenden Mengen wiederholt. Schliefslich wird ein grofser Überschufs von Kali hinzugegeben, zur völligen Zerstörung des etwa noch vorhandenen Dimethylsulfats $^1/_2$ Stunde lang geschüttelt und hierauf die Lösung, aus der bereits Kristalle sich auszuscheiden beginnen, ausgeäthert. Nach dem Abdunsten des Äthers hinterbleibt ein Öl, das nach einiger Zeit von selbst, beim Rühren mit einem Glasstabe jedoch sofort erstarrt; das Produkt wird aus verdünntem Alkohol umkristallisiert.

0,1604 g Substanz gaben 0,2997 g CO_2 und 0,0789 g H_2O.
0,1110 g „ „ bei 10,5° und 719 mm Druck 6,7 ccm N.

Berechnet für $C_9H_{11}O_5N$:		Gefunden:
C	50,70 %	50,96 %
H	5,16 %	5,46 %
N	6,57 %	6,82 %

Nitrotrimethylpyrogallol bildet farblose Kristalle vom Smp. 44°; es ist leicht löslich in Äther, schwerer aber in Alkohol und schwer in verdünntem Alkohol und Wasser. Mit Eisenchlorid gibt es keine Färbung, in Alkalien ist es sowohl in der Kälte wie in der Wärme unlöslich und wird von ihnen absolut nicht angegriffen.

Salzsaures Amidopyrogallol.



17 g Nitropyrogallol werden in einem Erlenmeyerkolben von ca. 300 ccm Inhalt mit 130 ccm konz. Salzsäure übergossen; zu diesem Gemenge werden innerhalb $^1/_4$ Stunde allmählich 36 g granuliertes Zinn unter fortwährendem Umschütteln hinzugegeben; das Gemisch erwärmt sich dabei von selbst immer mehr, während das Nitropyrogallol in Lösung geht, bis schliefslich unter Sieden eine äufserst heftige Reaktion eintritt, die häufig ein Überschäumen der Flüssigkeit veranlafst — man tut deshalb gut, den Erlenmeyerkolben stets über einer grofsen Porzellanschale zu bewegen, um Verluste zu vermeiden —.

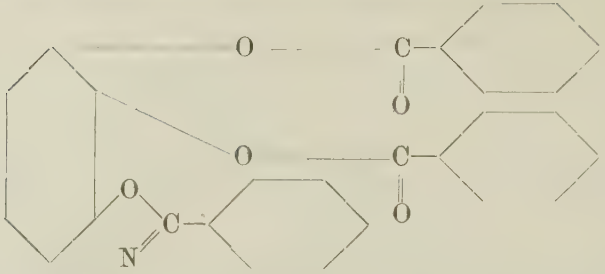
Die vorher dunkelrotgelbe Lösung ist nach der heftigen Reaktion hellgelb geworden. Man erwärmt sie jetzt auf dem Wasserbade oder besser über der freien Flamme auf einem Drahtnetz, bis sie vollkommen farblos geworden, wozu 2—3 Stunden erforderlich sind; sollte das Zinn dabei vollkommen in Lösung gehen, so tut man gut, zeitweise noch einige Stückchen hinzuzugeben. Die farblose Lösung wird schliefslich filtriert und mit 1600 ccm Wasser verdünnt, dann wird das Zinn auf dem Wasserbade bei 60° mittels Schwefelwasserstoff vollständig herausgefällt (Prüfung des Filtrats mit Schwefelwasserstoff). Das Filtrat vom Schwefelzinn wird auf dem Wasserbade bis auf etwa 100 ccm in einer geräumigen Porzellanschale und der Rest schliefslich im Vakuum bis zur vollständigen Trockne eingedunstet. Es resultieren schwach blaugrau gefärbte Nadeln von salzsaurem Amidopyrogallol. Diese werden in absolutem Alkohol in der Wärme gelöst, von einigen unlöslichen Partikelchen abfiltriert und das Filtrat mit sehr viel heifsem Essigäther versetzt. Beim Erkalten kristallisiert aus dieser Lösung reines salzsaures Amidopyrogallol. Die Ausbeute an Rohprodukt ist quantitativ.

0,1536 g Substanz gaben 0,2300 g CO_2 und 0,0678 g H_2O.
0,1577 g „ „ bei 11,5° und 720 mm Druck 11,1 ccm N.
0,1622 g „ „ „ 18,5° und 720 mm Druck 11,3 ccm N.

Berechnet für $C_6H_8O_3NCl$:		Gefunden:	
C	40,56 %		40,84 %
H	4,51 %		4,90 %
N	7,89 %	I. 7,93 %	II. 7,60 %

Das salzsaure Amidopyrogallol bildet äufserst feine farblose bis schwach lilafarbige Nadeln, die keinen Schmelzpunkt besitzen; beim Erhitzen beginnt es bereits kurz vor 100° sich zu schwärzen und ist dann bei 215° vollkommen zerstört. Es ist äufserst leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol und sehr schwer in Essigäther. Die wässerige Lösung nimmt an der Luft bei längerem Stehen, schnell jedoch beim Erwärmen, eine dunkelviolette Farbe an. Auch die alkoholische Lösung zersetzt sich sehr schnell unter Braunfärbung. Mit Eisenchlorid gibt die wässerige Lösung zunächst eine intensive Blaufärbung, die jedoch bald in Braun übergeht. Auf Zusatz von Alkali färbt sich die wässerige Lösung von oben her braun, es findet also offenbar Oxydation durch den Luftsauerstoff statt. Das Amidopyrogallol bildet mit Goldchlorid kein Doppelsalz; auf Zusatz von Goldchlorid zu seiner wässerigen Lösung wird nach kurzer Zeit metallisches Gold ausgeschieden.

Dibenzoyldioxyphenylbenzoxazol.



2 g salzsaures Amidopyrogallol wurden mit 10 g Benzoylchlorid im Ölbade am Rückflufskühler unter Wasserausschlufs erhitzt. Bei 150° begann gasförmige Salzsäure in Strömen zu entweichen; die Entwicklung liefs jedoch nach kurzer Zeit nach, um bei 250° Ölbadtemperatur von neuem zu beginnen. Die Temperatur des Ölbades wurde allmählich auf 315° gesteigert; die Flüssigkeit war dabei in heftigem Sieden, während die Salzsäureentwicklung allmählich vollkommen aufhörte. Jetzt wurde die Operation unterbrochen und die Flüssigkeit noch heifs in eine Schale gegossen, in der sie bald kristallinisch erstarrte. Die Masse wurde nun zur Entfernung von überschüssigem Benzoylchlorid mit 5 g calcinierter Soda innig verrieben und 24 Stunden lang sich selbst überlassen, dann wurde sie sehr häufig (ca. 50 Mal) mit Wasser ausgelaugt, um überschüssige Soda und gebildetes Kochsalz und Natriumbenzoat zu entfernen und der zurückbleibende in Wasser unlösliche fleischfarbene Körper nach dem scharfen Trocknen in siedendem Benzol unter Zusatz von Tierkohle gelöst und das Filtrat mit heifsem Gasolin versetzt, wodurch beim Erkalten das Benzoxazol ausfiel.

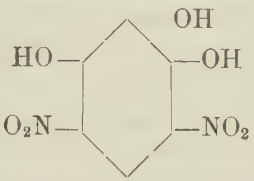
0,1546 g Substanz gaben 0,4209 g CO_2 und 0,0570 g H_2O.
0,1739 g „ „ bei 12,5° und 711 mm Druck 5,2 ccm N.

Berechnet für $C_{27}H_{17}O_5N$:	Gefunden:
C 74,48 %	74,25 %
H 3,91 %	4,10 %
N 3,22 %	3,31 %

Das Dibenzoyldioxyphenylbenzoxazol kristallisiert aus einer mit Gasolin versetzten Benzollösung in schönen schneeweifsen Nadeln vom Smp. 144°. Es ist leicht löslich in Äther, schwerer in Alkohol, schwer in Benzol und Gasolin. In Wasser ist es vollkommen unlöslich und wird durch dasselbe selbst in der Hitze nicht angegriffen. Gegen Eisenchlorid verhält es sich indifferent. Auch durch wässerige Alkalien

wird es selbst bei langem Erwärmen nur spurenweise unter schwacher Gelbfärbung gelöst, während es durch alkoholisches Alkali besonders in der Wärme leicht angegriffen wird und damit eine mifsfarbene Lösung gibt.

Dinitropyrogallol.



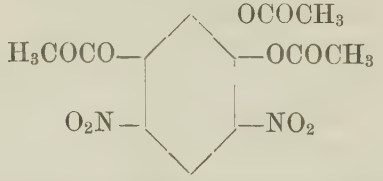
Das Dinitropyrogallol wurde ursprünglich durch Nitrierung des Nitropyrogallolcarbonats mit rauchender Salpetersäure und konz. Schwefelsäure dargestellt, doch später zeigte sich, dafs die Darstellung auch direkt vom Pyrogallolcarbonat aus gelingt, weshalb nur diese Methode hier beschrieben wird. 20 g fein gepulvertes Pyrogallolcarbonat werden in 160 g konz. Schwefelsäure von -16^0 eingetragen; durch häufiges Schütteln kann man dabei das Carbonat vollkommen in Lösung bringen. Zu dieser Lösung läfst man dann unter Kühlung mit einem Kältegemisch und häufigem Schütteln ein Gemisch von 17 g rauchender Salpetersäure (sp. G. 1,52) und 40 g konz. Schwefelsäure durch einen Tropftrichter langsam hinzufliefsen, wozu ca. $^1/_2$ Stunde erforderlich ist. Dann läfst man das Reaktionsprodukt unter starker Kühlung 3 Stunden lang stehen; man tut gut, es bisweilen ordentlich durchzuschütteln. Hierauf gielst man unter kräftigem Rühren allmählich auf Eis, dem man zuvor, um die gebildete salpetrige Säure unschädlich zu machen, ca. 5 g Harnstoff zugesetzt hat. Am besten geschieht diese letztere Operation in einer Kasserolle von etwa $1^1/_2$ l Inhalt, da der entstehende Kristallbrei durch Kohlensäureentwicklung sich unter äufserst starker Volumenvergröfserung aufbläht, so dafs bei Verwendung eines kleineren Gefäfses leicht ein Überschäumen stattfindet. Die Kohlensäureentwicklung, die übrigens schon in der Schwefelsäurelösung beginnt, beruht darauf, dafs das primär jedenfalls gebildete Dinitropyrogallolcarbonat durch das Wasser aufgespalten wird und in Dinitropyrogallol übergeht. Sobald der Kristallbrei wieder zusammengefallen ist, saugt man den Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser und kristallisiert ihn aus viel siedendem Wasser um.

0,1741 g Substanz gaben 0,2130 g CO_2 und 0,0304 g H_2O.
0,1126 g „ „ bei 21^0 und 719 mm Druck 13,7 ccm N.

Berechnet für $C_6H_4O_7N_2$:	Gefunden:
C 33,33 %	33,37 %
H 1,85 %	1,94 %
N 12,96 %	13,09 %

Das Dinitropyrogallol kristallisiert aus viel siedendem Wasser in schönen $^1/_2$ dcm langen gelben Nadeln vom Smp. 208°; es ist leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer dagegen in Benzol, Chloroform und Wasser; die wässerige Lösung ist rotbraun gefärbt und gibt mit Eisenchlorid eine grüne Farbreaktion. In Alkalien ist das Dinitropyrogallol mit intensiv dunkelbrauner Farbe sehr leicht löslich. Das letzte Wasserstoffatom des Benzolkerns läfst sich durch Brom weder bei der Behandlung in Chloroformlösung noch beim Erhitzen im geschlossenen Rohr ersetzen. Im letzteren Falle resultierte bei 150° Erhitzungstemperatur nur Ausgangsmaterial, während bei höherem Erhitzen (200°) das Rohr zerschmettert wurde. Die Alkylierung der Hydroxylgruppe gelang mit Halogenalkylen überhaupt nicht, bei Verwendung von Dimethylsulfat fand nur eine partielle Methylierung statt, weshalb das erhaltene Produkt nicht analysiert wurde.

Triacetyldinitropyrogallol.



2 g Dinitropyrogallol wurden in einem Reagierglase mit 4 g Essigsäureanhydrid und einem Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt. Unter sehr starker Selbsterhitzung ging das Dinitropyrogallol in Lösung. Nach dem Erkalten erstarrte das gebildete Öl nach einiger Zeit besonders beim Rühren mit einem Glasstabe. Das Produkt wurde nun mit absolutem Alkohol versetzt, 2 Stunden lang sich selbst überlassen und schliefslich nach dem Absaugen auf Ton abgepreſst; durch Umkristallisieren aus absolutem Alkohol wurde es vollkommen rein erhalten.

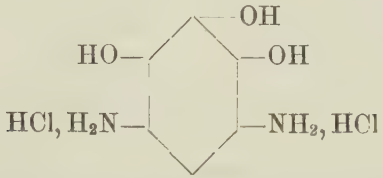
0,1538 g Substanz gaben bei 11° und 721 mm Druck 11,1 ccm N.

Berechnet für $C_{12}H_{10}O_{10}N_2$:	Gefunden:
N 8,19 %	8,16 %

Das Dinitrotriacetylpyrogallol bildet farblose Blättchen vom Smp. 154°; es ist leicht löslich in Äther, schwerer in Benzol, schwer

in Alkohol und Gasolin. In Alkalien ist es unlöslich, es wird von ihnen in der Kälte gar nicht beeinflufst, beim Erwärmen gibt es mit ihnen allmählich eine rotbraune Lösung.

Salzsaures Diamidopyrogallol.



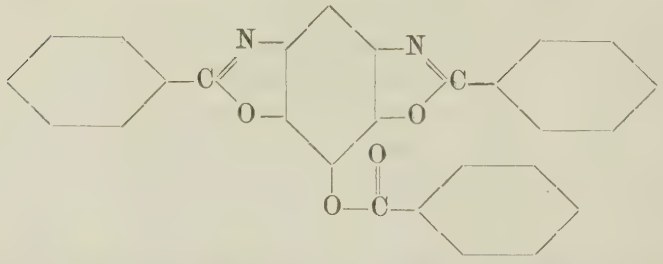
30 g Dinitropyrogallol werden in einem Erlenmeyerkolben von ca. 1 l Inhalt, der zweckmäfsig in einer grofsen Porzellanschale steht, mit 375 g konz. Salzsäure übergossen und hiezu allmählich 102 g granuliertes Zinn hinzugegeben; das Gemisch erwärmt sich hiebei nach und nach und es entsteht eine rotbraune Lösung, bis plötzlich unter Sieden eine äufserst heftige Reaktion eintritt, die bisweilen ein Überschäumen veranlafst; nach derselben erscheint die Flüssigkeit nur mehr hellgelb gefärbt. Man bringt sie nun auf dem Drahtnetz über der freien Flamme so lange zum Sieden, bis sie vollkommen farblos geworden; sollte dabei das Zinn vollkommen in Lösung gehen, so ist es zweckmäfsig, dasselbe durch Zugabe von neuen Stücken zu ersetzen. Sobald die Flüssigkeit vollkommen farblos ist, kühlt man sie ein wenig ab und versetzt sie so lange mit reinen Zinkspänen, bis sie vollkommen zinnfrei (Schwefelwasserstoffprobe) erscheint, alsdann gibt man noch ca. 10 g Zinkspäne hinzu und filtriert schnell ab; das Filtrat wird schnell auf — 16° abgekühlt und bei dieser Temperatur mit gasförmiger Salzsäure gesättigt, wobei allmählich das salzsaure Diamidopyrogallol in farblosen Nadeln herausfällt. Dieselben werden auf Asbest abgesaugt und im Vakuum über Ätzkali getrocknet. Man kann sie zur Reinigung in verdünnter Salzsäure lösen und hieraus wieder durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure herausfällen, doch ist dies kaum nötig. Es ist unbedingt erforderlich, die Zinnlösung so lange zu erhitzen, bis sie vollkommen farblos geworden, weil sonst die Reduktion keine vollkommene ist und das Reaktionsprodukt dann durch Verunreinigungen, von denen es nicht befreit werden kann, oft gefärbt erscheint. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

0,2053 g Substanz gaben 0,2398 g CO_2 und 0,0849 g H_2O.
0,3054 g „ „ bei 11,5° und 721 mm Druck 32,6 ccm N.

Berechnet für $C_6H_{10}O_3N_2Cl_2$:	Gefunden:
C 31,44 %	31,85 %
H 4,37 %	4,59 %
N 12,23 %	12,04 %

Das salzsaure Diamidopyrogallol bildet farblose kleine Nadeln, die keinen Schmelzpunkt besitzen, sondern sich beim Erhitzen unter Schwärzung völlig zersetzen. Es ist leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und unlöslich in konz. Salzsäure und Essigäther. Die wässerige Lösung wird auf Zusatz von Eisenchlorid zunächst intensiv blauviolett gefärbt. Die Färbung verschwindet bald und es bildet sich ein dunkelbrauner Niederschlag. Mit Alkalien und mit Pyridin gibt das Diamidosalz eine intensiv grüne Lösung, deren Färbung an Intensität allmählich beim Stehen zunimmt. Auch die farblose wässerige Lösung oxydiert sich bei langem Stehen an der Luft von selbst und wird mifsfarben.

Benzoyloxydiphenylbenzdisoxazol.



2 g salzsaures Diamidopyrogallol werden mit 12 g Benzoylchlorid am Rückflufskühler im Ölbade unter Wasserausschlufs zum Sieden erhitzt. Sobald das Ölbad die Temperatur von 160° erreicht hat, beginnt eine heftige Salzsäureentwicklung. Man steigert die Temperatur des Ölbades allmählich auf 350° und hält es so lange bei dieser Temperatur, bis die Salzsäureentwicklung aufgehört hat, was in ca. 2 Stunden der Fall ist. Jetzt gieſst man die Flüssigkeit in eine Porzellanschale, in der sie sofort kristallinisch erstarrt. Der Kristallbrei wird nun so lange mit absolutem Alkohol zum Sieden erhitzt, bis das überschüssige Benzoylchlorid vollkommen zerstört ist. Nach dem Erkalten werden die ausgeschiedenen Kristalle abfiltriert, mehrfach mit Alkohol zur Entfernung des Bonzoësäureäthylesters nachgewaschen und schliefslich in wasserfreiem Benzol mit Tierkohle gekocht. Nach

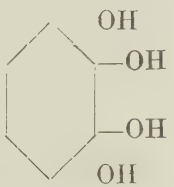
dem Filtrieren und Erkalten scheidet sich das Oxazol aus der benzolischen Lösung aus. Die Ausbeute beträgt 3,5 g.

0,1807 g Substanz gaben 0,4966 g CO_2 und 0,0605 g H_2O.
0,1579 g „ „ bei 12° und 728 mm Druck 8,6 ccm N.

Berechnet für $C_{27}H_{16}O_4N_2$:		Gefunden:
C	75,00 %	74,95 %
H	3,70 %	3,72 %
N	6,46 %	6,19 %

Das Benzoyloxydiphenylbenzdisoxazol bildet farblose, filzige Nadeln vom Smp. 291°. Es ist schwer löslich in Alkohol und Benzol; mit konz. Schwefelsäure gibt es eine farblose Lösung, aus der es beim Verdünnen mit Wasser wieder herausfällt. Von wässerigem Alkali wird es weder in der Kälte noch in der Hitze angegriffen. Selbst durch alkoholisches Alkali wird es nur schwer in der Hitze angegriffen.

1,2,3,4-Tetraoxybenzol, Apionol.



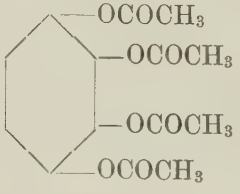
Salzsaures Monoamidopyrogallol wurde in dem 15fachen Gewichte reinen Wassers gelöst und im Ölbade am Rückflufskühler 8 Stunden lang unter konstantem Durchleiten eines mäfsigen Kohlensäurestromes zum Sieden erhitzt, wobei die Temperatur des Ölbades gleichmäfsig auf 115° gehalten wurde. Die zunächst farblose Flüssigkeit färbte sich während des Erhitzens allmählich ganz dunkel. Nach Beendigung des Erhitzens wurde die Flüssigkeit noch heifs in einen Vakuumexsiccator über Schwefelssäure und Kali gestellt, wobei sie bei Anwendung von 45 g Wasser innerhalb 24 Stunden vollkommen eindunstete. Die zurückbleibende schwarze Masse wurde fein gepulvert und im Extraktionsapparate 4 Stunden lang mit absolut trockenem Äther extrahiert. Der Äther wurde im Vakuum abgedunstet und das zurückbleibende schwach braun gefärbte Produkt aus der 1000fachen Menge vollkommen wasserfreien über Natrium getrockneten Benzols umkristallisiert. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 25 % der Theorie.

0,1457 g Substanz gaben 0,2707 g CO_2 und 0,0590 g H_2O.

Berechnet für $C_6H_6O_4$:	Gefunden:
C 50,70 %	50,67 %
H 4,23 %	4,50 %

Das Tetraoxybenzol oder Apionol bildet äufserst feine farblose Nadeln vom Smp. 161°; beim Aufbewahren nimmt es allmählich einen bräunlichen Stich an. Es ist leicht löslich in Wasser, Äther, Alkohol und Essigäther, dagegen äufserst schwer in Benzol. Mit Eisenchlorid gibt seine wässerige Lösung eine intensive Blaufärbung. In Alkalien ist es mit schwacher Gelbfärbung leicht löslich, absorbiert jedoch in dieser Lösung absolut keinen Sauerstoff. Dies liefs sich in folgender Weise feststellen. Ein kleines Reagierglas wurde mit Quecksilber gefüllt und unter Quecksilber umgestülpt. Nun wurde ein wenig atmosphärische Luft in das Reagierglas geblasen und dann nach einander eine wässerige Lösung von Tetraoxybenzol und von Kalilauge mit Hilfe einer am Ende umgebogenen Pipette eingespritzt. Das Luftvolumen blieb dabei während mehrerer Stunden konstant; als dann aber noch etwas wässerige Pyrogallollsösung hinzugegeben wurde, fand in kurzer Zeit Sauerstoffabsorption statt und die Quecksilberkuppe stieg. Wird die alkalische Lösung des Apionols mit der berechneten Menge Dimethylsulfat geschüttelt und hernach ausgeäthert, so hinterbleibt nach dem Abdunsten des Äthers ein farbloser Körper vom Smp. 83°, der wahrscheinlich mit dem von Ciamician und Silber[1]) beschriebenen Tetramethylapionol identisch sein dürfte. Dieses besitzt zwar einen um 2° niedriger liegenden Schmelzpunkt, gibt jedoch ebenso wie der Körper vom Smp. 83° mit konz. Schwefelsäure eine farblose Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser rotbraun wird.

Tetraacetyltetraoxybenzol.



0,5 g Tetraoxybenzol wurden mit 2 g Essigsäureanhydrid im Reagierglase übergossen und hierzu ein Tropfen konz. Schwefelsäure

1) Ber. 22, 2483.

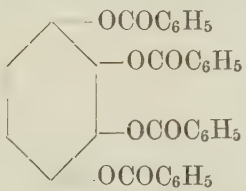
gegeben; die Masse erhitzte sich sehr stark und gab eine völlig klare Lösung. Beim Erkalten schieden sich besonders beim Rühren mit einem Glasstabe farblose Kristalle aus. Das Produkt wurde nun mit absolutem Alkohol übergossen, kurze Zeit sich selbst überlassen und dann abfiltriert. Die getrockneten Kristalle wurden in der Hitze in absolutem Alkohol gelöst und mit heifsem Gasolin versetzt; beim Erkalten schied sich die Tetraacetylverbindung aus.

0,1640 g Substanz gaben 0,3244 g CO_2 und 0,0691 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{14}O_8$:	Gefunden:
C 54,19 %	53,95 %
H 4,52 %	4,68 %

Das Tetraacetyltetraoxybenzol bildet farblose Nadeln vom Smp. 136°, die beim Aufbewahren allmählich dunkelblau werden. Es ist leicht löslich in Äther, schwer in Alkohol, Benzol und Gasolin; in Alkalien ist es unlöslich.

Tetrabenzoyltetraoxybenzol.



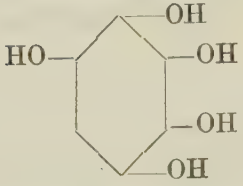
0,2 g Tetraoxybenzol wurden mit 0,8 g Benzoylchlorid im Ölbade auf 200° erhitzt, bis keine Salzsäure mehr entwich. Das erkaltete Reaktionsprodukt wurde dann so lange mit absolutem Alkohol zum Sieden erhitzt, bis der Geruch des Benzoylchlorids vollkommen verschwunden war. Sodann wurden nach dem Erkalten die ausgeschiedenen Kristalle abfiltriert und aus absolutem Alkohol umkristallisiert.

0,1054 g Substanz gaben 0,2818 g CO_2 und 0,0396 g H_2O.

Berechnet für $C_{34}H_{22}O_8$:	Gefunden:
C 73,12 %	72,92 %
H 3,94 %	4,17 %

Das Tetrabenzoyltetraoxybenzol bildet farblose Blättchen vom Smp. 192°; es ist leicht löslich in Äther, schwer in Alkohol und Gasolin. In Alkalien ist es unlöslich.

Pentaoxybenzol.



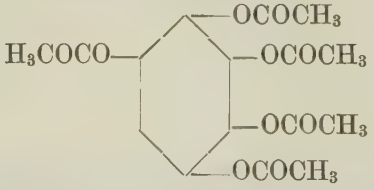
10 g salzsaures Diamidopyrogallol wurden in 150 ccm Wasser gelöst und am Rückflufskühler unter konstantem Durchleiten eines mäfsigen Kohlensäurestromes im Ölbade 8 Stunden lang zum Sieden erhitzt, wobei die Temperatur des Ölbades gleichmäfsig auf 115° gehalten wurde. Die zunächst farblose Flüssigkeit färbte sich während des Erhitzens allmählich ganz dunkel. Nach beendetem Erhitzen wurde die Flüssigkeit ins Vakuum über Kali und konz. Schwefelsäure gestellt, wodurch sie in 48 Stunden vollkommen zur Trockne gedunstet war. Das zurückbleibende schwarze Produkt wurde fein gepulvert und 5 Stunden lang im Extraktionsapparate mit absolut trockenem Äther extrahiert. Nach dem Abdunsten des Äthers im Vakuum hinterblieben 0,5 g einer grünlich gefärbten Substanz, die in Essigäther gelöst und aus dieser Lösung mit Benzol wieder herausgefällt wurde.

0,1060 g Substanz gaben 0,1753 g CO_2 und 0,0378 g H_2O.

Berechnet für $C_6H_6O_5$:	Gefunden:
C 45,57 %	45,10 %
H 3,80 %	3,96 %

Das Pentaoxybenzol konnte nicht vollkommen rein erhalten werden. Es bildet schwach violet gefärbte mikroskopisch kleine Nädelchen, deren Schmelzpunkt sich nicht bestimmen liefs, da der unreine Körper sich beim Erhitzen vollkommen schwärzt. Es ist leicht löslich in Äther, Alkohol und Essigäther, schwer in Wasser, unlöslich in Benzol. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv dunkelrotbraun gefärbt. In Alkalien löst es sich mit grüner Farbe.

Pentaacetylpentaoxybenzol.



0,25 g Pentaoxybenzol wurden mit 1 g Essigsäureanhydrid und 1 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt. Es trat heftige Erwärmung

und Lösung ein. Das Produkt wurde nach dem Erkalten mit absolutem Alkohol versetzt und die ausgeschiedenen Kristalle abfiltriert. Dieselben wurden in der Hitze in absolutem Alkohol gelöst und heifs mit heifsem Gasolin versetzt. Beim Erkalten kristallisierte aus dieser Lösung die Pentaacetylverbindung heraus.

0,1240 g Substanz gaben 0,2374 g CO_2 und 0,0580 g H_2O.
0,0502 g „ „ 0,0955 g CO_2 und 0,0208 g H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{16}O_{10}$:		Gefunden:	
C	52,17 %	52,21 %	51,88 %
H	4,35 %	5,19 %	4,60 %

Das Pentaacetylpentaoxybenzol bildet farblose Nadeln, die bei 165° unter Zersetzung schmelzen. Es ist leicht löslich in Äther, schwer in Alkohol, Gasolin und Wasser. In Alkalien ist es in der Kälte unlöslich; beim Erwärmen mit ihnen gibt es eine blaue Lösung.

Lebenslauf.

Geboren am 8. November 1878 zu Posen als Sohn des Rentiers Meyer Cobliner und seiner Ehefrau Helene geborenen Brandt, genofs ich meine Schulausbildung auf dem Kgl. Friedrich-Wilhelms-Gymnasium zu Posen. Ich trat Michaeli 1887 in die Sexta ein, erwarb Ostern 1893 die Berechtigung zum einjährig-freiwilligen Dienst und verliefs Ostern 1897 die Anstalt mit dem Zeugnis der Reife. Während meiner beiden ersten Semester war ich an der Universität Genf als Student der Rechte immatrikuliert. Mit dem Sommersemester 1898 begann ich in Heidelberg das Studium der Chemie und blieb an dieser Universität bis Johanni 1899. Den Rest meiner Studienzeit verbrachte ich in München, wo ich im Juli 1900 das Verbandsexamen und im Juli 1901 das Doktorandum bestand.